

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

« ETUDE STEREOCHIMIQUE DE SELS DE PHOSPHONIUMS »

par

Henri-Jean CRISTAU

Licencié ès Sciences
Ingénieur E.N.S.C.M.

Soutenue le 7 Juillet 1970 devant la Commission d'Examen.

JURY : M. MOUSSERON,
M. CHRISTOL,
M. NORMANT,
M. WITTIG

Président

Assesseurs

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

THESE

Présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur en Sciences

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Présentée par M. J. L. L.

Directeur de Thèse :
M. J. L. L.

Thèse soutenue le 7 juillet 1970 devant le Jury composé de :

M. J. L. L.	M. J. L. L.	M. J. L. L.
M. J. L. L.	M. J. L. L.	M. J. L. L.
M. J. L. L.	M. J. L. L.	M. J. L. L.
M. J. L. L.	M. J. L. L.	M. J. L. L.

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

« ETUDE STEREOCHIMIQUE DE SELS DE PHOSPHONIUMS »

par

Henri-Jean CRISTAU

Licencié ès Sciences
Ingénieur E.N.S.C.M.

Soutenue le 7 Juillet 1970 devant la Commission d'Examen.

JURY :	M. MOUSSERON,	Président
	M. CHRISTOL,	} Assesseurs
	M. NORMANT,	
	M. WITTIG	

UNIVERSITEIT DE WOLFFELLEN

INSTITUT DES SCIENCES

1888

Reçu de la Bibliothèque de la Faculté de Médecine
à la date du 10 Mars 1888

ETUDE DE LA CHIMIE DE L'EAU

PAR M. CRISTAN

Présenté à la Faculté
le 10 Mars 1888



Reçu de la Bibliothèque de la Faculté de Médecine

Reçu de

le 10 Mars 1888

M. CRISTAN

M. CRISTAN

M. CRISTAN

FACULTE DES SCIENCES DE MONTPELLIER

LISTE DES PROFESSEURS

Doyen : P. DUMONTET

Assesseurs : Ch. SAUVAGE - M. MAURIN

Doyen honoraire : P. MATHIAS

Professeurs honoraires :

R. JACQUES	J. SOULAS
M. CASTERAS	G. DENISOT
E. CARRIERE	J. GRANIER
E. TURRIERE	Ch. BOUHET

Mlle G. CAUQUIL

Secrétaire Général : E. SIAU

Professeurs titulaires :

M.	M. MOUSSERON.....	Chimie Organique
M.	J.P. ROIG.....	Physique
M.	P. CHATELAIN.....	Minéralogie et Cristallographie
Mlle	O. TUZET.....	Zoologie
M.	G. COUCHET.....	Mécanique Supérieure
M.	J. SALVINIEN.....	Chimie - Physique
Mlle	A.M. VERGNOUX.....	Physique
M.	J. AVIAS.....	Géologie
M.	P. VIELES.....	Chimie
M.	J. RABINOVITCH.....	Physique (C. S. U. P.)
M.	E. KAHANE.....	Chimie Biologique
M.	J.J. MOREAU.....	Mécanique rationnelle
M.	B. CHARLES.....	Mathématiques Pures
M.	J. MOTTE.....	Biologie Végétale
M.	R. JOUTY.....	Physique
M.	P. DUMONTET.....	Physique
M.	R. LEGENDRE.....	Zoologie
M.	I. ASSENMACHER.....	Physiologie Animale
M.	A. CASADEVALL.....	Chimie Organique
M.	B. PISTOULET.....	Physique

M.	Ch. ROMIEU.....	Analyse Supérieure
M.	J. ROBIN.....	Physique
M.	A. POTIER.....	Laboratoire des Acides Minéraux
M.	R. LAFONT.....	Physique
M.	R. JACQUIER.....	Chimie
M.	J. FALGUEIRETTES.....	Minéralogie
M.	J. REGNIER.....	Chimie
Mme	J. CHARLES.....	Mathématiques
M.	P. CAILLON.....	Physique
P.	J. ROUZAUD.....	Chimie
M.	Ch. SAUVAGE.....	Botanique
M.	H. CHRISTOL.....	Chimie (E. N. S. I.)
Mme	G. VERNET.....	Biologie Animale
M.	L. CECCHI.....	Physique
M.	H. ANDRILLAT.....	Astronomie
M.	M. SAVELLI.....	Physique
M.	M. MATTAUER.....	Géologie
M.	L. EUZET.....	Zoologie
M.	C. DELOUPY.....	Physique
M.	L. GRAMBAST.....	Botanique
M.	A. BONNET.....	Botanique
M.	G. LAMATY.....	Chimie
M.	R. MARTY.....	Psychophysiologie

Professeurs sans chaire :

Mme	M.L. DE POUCQUES.....	Botanique (C. S. U. P.)
M.	P. MURAOUR.....	Géophysique Appliquée
M.	G. TOURNE.....	Chimie
M.	J. REMY.....	Géologie
M.	P. DEMANGEON.....	Géologie
Mme	S. ROBIN.....	Physique
Mme	Ch. DUBOUL-RAZAVET.....	Géologie (C. S. U. P.)
M.	E. GROUBERT.....	Physique
Mme	H. GUASTALA.....	Biologie Physico-Chimique
M.	F. PROUST.....	Géologie
Mlle	A. BAILLETTE.....	Mathématiques - (C. S. U. P.)
M.	A. BASSOMPIERRE.....	Physique
M.	M. MAURIN.....	Chimie
M.	N. ROBY.....	Mathématiques

Mme	N. PARIS.....	Physiologie Végétale
M.	J. PARIS.....	Zoologie
M.	R. GAUFRES.....	Chimie
M.	J. SOULIER.....	Chimie (C. S. U. P.)
M.	G. BOUGNOT.....	Physique
M.	R. LENEL.....	Biologie Animale

Professeurs associés :

M.	E. AKUTOWICZ.....	Mathématiques
M.	A. MICALI.....	Mathématiques
M.	C. VAGO.....	Biologie Animale
M.	K. KOHLER.....	Biochimie

Maître de Conférences :

M.	P. MOLINO.....	Mathématiques
M.	Y. GUITTON.....	Physiologie Végétale (C.S.U.P.)
M.	G. BOMBRE.....	Physique (C. S. U. P.)
M.	C. PUISSEGUR.....	Biologie Animale (C. S. U. P.)
M.	P. VIALLET.....	Chimie (C. S. U. P.)
M.	J.M. MORETTI.....	Chimie
M.	L. THALER.....	Géologie
M.	J. LEGRAND.....	Physiologie Animale
M.	M. ROUZEYRE.....	Physique
M.	P. SABATIER.....	Mathématiques
M.	Ch. CASTAING.....	Mathématiques
M.	J.D. BAYLE.....	Physiologie Animale
Mme	M. HAKIM.....	Mathématiques
M.	R. HAKIM.....	Mathématiques
M.	M. BAUSSET.....	Mathématiques (C. S. U. P.)
M.	G. LOUPIAS.....	Mathématiques
M.	G. MASCHERPA.....	Chimie
M.	C. GOUT.....	Physique
M.	R. JONARD.....	Botanique
M.	F. LAPSCHER.....	Physique
M.	C. COMBES.....	Zoologie (C. S. U. P.)
M.	B. BRUN.....	Chimie Physique
M.	M. DENIZOT.....	Biologie Végétale
M.	L. KAISER.....	Physique (C. S. U. P.)
M.	L. GIRAL.....	Chimie
M.	A. COMMEYRAS.....	Chimie
M.	M. AMANIEU.....	Sciences et Techniques de l'Eau (Hydrobiologie et Mariculture)

Maître de Conférences associé :

M. Y. CORMARY..... Géologie

Chargés d'enseignement :

M. M. LEFRANC..... Mathématiques

M. R. MARTY..... Mathématiques

M. Y. PIETRASANTA..... Chimie

INSTITUT UNIVERSITAIRE DE TECHNOLOGIE

Professeur titulaire :

M. R. CORRIU..... Chimie

Maîtres de Conférences :

M. CANO..... Physique

M. FILLARD..... Physique

M. GARCIA..... Métallurgie - Génie Mécanique

M. J.P. TRILLES..... Biologie

M. G. BORDURE..... Physique

M. L. LASSABATERIE..... Electricité - Electronique

M. G. LECOY..... Génie Electrique

M. J.P. TRILLES..... Biologie Appliquée

Maître de Conférences associé :

M. JOUANNA..... Génie Civil

Chargé d'Enseignement :

M. ESCOUFIER..... Mathématiques

A MES PARENTS,
en témoignage de gratitude.

A MA FEMME

A TOUS LES MIENS

A Monsieur le Professeur MOUSSERON

Membre correspondant de l'Académie des Sciences

Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier

Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

A Monsieur le Professeur NORMANT

Membre de l'Académie des Sciences

Vice-Président de la Société Chimique de France

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

A Monsieur le Professeur WITTIG

Membre correspondant de l'Académie des Sciences

Professeur à la Faculté des Sciences d'Heidelberg

Directeur de l'Organisch-Chemisches Institut d'Heidelberg

A Monsieur le Professeur CHRISTOL

Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier

AVANT - PROPOS

=====

C'est à "l'Organisch-Chemisches Institut der Universität" d'Heidelberg, dans le service du Professeur WITTIG, qu'à été effectué ce travail.

Je tiens à associer dans mes remerciements mes deux Directeurs de thèse, Messieurs les Professeurs WITTIG et CHRISTOL, qui m'ont permis la réalisation de cette thèse en m'acceptant au nombre de leurs chercheurs. Je suis heureux de leur exprimer ma profonde reconnaissance pour leur enseignement, dont j'ai apprécié la haute qualité, ainsi que pour la grande bienveillance qu'ils ont toujours témoignée à mon égard

Mes remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur MOUSSERON. La qualité de son enseignement a grandement contribué à mon orientation vers la chimie organique. Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le Jury de cette thèse.

Je suis très honoré de la présence de Monsieur le Professeur NORMANT et le remercie du nouveau témoignage de bienveillance qu'il m'apporte en acceptant de faire partie de ce Jury.

Je remercie mes camarades de laboratoire pour l'ambiance amicale qu'ils ont su créer, ainsi que les techniciens des services de spectroscopie et de microanalyse.

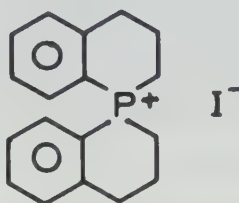
Mes remerciements vont enfin au Centre National de la Recherche Scientifique qui m'a donné les moyens de réaliser cette thèse et m'a facilité le séjour à Heidelberg.

 [Globe](#) [Globe](#)

INTRODUCTION

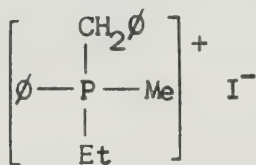
L'étude stéréochimique des sels de phosphoniums posait l'obtention de sels de phosphoniums optiquement actifs comme préalable à des résultats complets sur les divers aspects de la réactivité de ces composés.

Bien que des essais¹⁾ d'obtention de sels de phosphoniums optiquement actifs aient été entrepris dès 1900, le premier représentant de ce type de composés n'a été obtenu qu'en 1955²⁾. Il s'agissait d'un sel de phosphonium spirocyclique, l'iodure de P-spiro-bis-(tétrahydro-1,2,3,4-)phosphalium 1, dont l'asymétrie moléculaire n'était pas appropriée à des études stéréochimiques approfondies :



1

Ce n'est qu'en 1959 que Mc Ewen et coll.³⁾, les premiers, ont dédoublé les antipodes optiques d'un sel de phosphonium, l'iodure de méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium 2, qui possède quatre restes différents :



2

Ce résultat ouvrait alors la voie à des travaux plus fouillés. Effectivement, Mc Ewen et coll.⁴⁾ ont pu obtenir par la suite des résultats de grande valeur sur le déroulement stéréochimique de

certaines réactions caractéristiques des sels de phosphoniums, sur leur décomposition par les ions hydroxydes⁵⁾ et par les ions alcoxydes⁶⁾, ainsi que sur la réaction de Wittig⁷⁾.

Les résultats de Mc Ewen n'épuisent pourtant pas tous les aspects importants de la réactivité des sels de phosphoniums car ils font intervenir un sel d'alkylphosphonium 2, qui par nature ne peut permettre certaines études, telles que celle de la formation et de la structure des pentaarylphosphoranes.

De telles études nécessitent, pour être menées à bien, un sel de tétraarylphosphonium optiquement actif, mais un tel composé n'a pas encore été décrit dans la littérature.

L'essentiel de notre travail visait donc à apporter une contribution à l'étude de la stéréochimie des sels de phosphoniums en étudiant la synthèse d'un sel de tétraarylphosphonium optiquement actif.

Les résultats obtenus à ce sujet constitueront la deuxième partie de cette thèse, tandis que la première partie décrira un complément à une des études de Mc Ewen sur les sels d'alkylphosphoniums. En effet, les résultats de Mc Ewen ne résolvent pas de manière définitive le problème du mécanisme de dégradation des hydroxydes de phosphoniums, comme on peut s'en rendre compte en faisant une mise au point des résultats déjà connus sur la nature des produits de cette réaction, ainsi que des résultats cinétiques et stéréochimiques.

PREMIERE PARTIE

Etude de la décomposition des sels de phosphoniums par les ions hydroxydes et alcoxydes

I.1. Position du problème. *)

Les sels de phosphoniums sont décomposés par action d'ions hydroxydes en fournissant un oxyde de phosphine et un hydrocarbure :



Les premières études approfondies de cette réaction datent de 1926, lorsque Meisenheimer⁸⁾ a étudié la décomposition d'une série de phosphoniums quaternaires, dont les quatre restes n'étaient pas identiques, et établi que, par ordre de facilité, les groupes qui étaient éliminés sous forme d'hydrocarbures se présentaient ainsi :

allyl et benzyl > phényl > méthyl > éthyl, propyl et β -phényléthyl.
Ces résultats ont été corroborés peu de temps après par Ingold⁹⁾, qui en a déduit que la dégradation est anionique et que le groupe qui se sépare du sel de phosphonium pour fournir un hydrocarbure est celui qui fournit le carbanion le plus stable. Horner¹⁰⁾ et Mc Ewen¹¹⁾ ont vérifié et complété cette conclusion, en montrant que l'introduction de substitutions électrophiles sur le noyau phényle facilite le départ de celui-ci, alors que les substitutions nucléophiles le rendent plus difficile. On obtient ainsi, par ordre de facilité de départ, la série :

o-, m- et p-nitrophényl > p-chlorophényl > p-carbétoxyphényl > p-biphénylyl
> α -naphtyl et β -naphtyl > phényl > p- et m-aminophényl > p- et m-tolyl
> p- et m-méthoxyphényl > p- et m-hydroxyphényl.

*) Pour une étude bibliographique plus approfondie de la stéréochimie des composés organiques du phosphore :

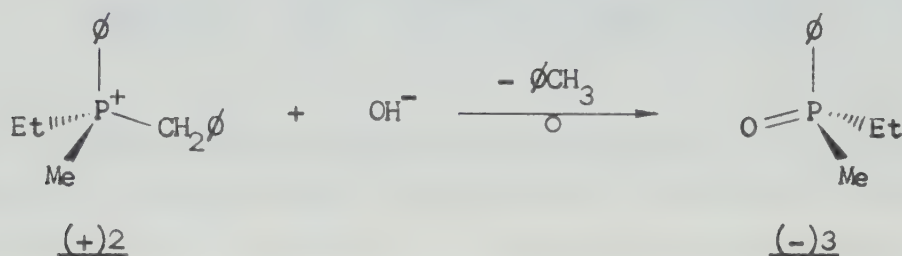
H. Christol et H.J. Cristau, *Annal. Chim.*, 1970, sous presse.

L'étude cinétique de la réaction a été faite par plusieurs auteurs¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾, qui ont montré que la réaction est du troisième ordre :

- premier ordre vis-à-vis de la concentration en phosphonium,
- deuxième ordre vis-à-vis de la concentration en ion hydroxyde :

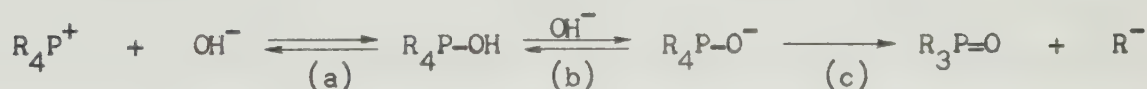
$$v = k \cdot [R_4P^+] \cdot [OH^-]^2$$

L'étude stéréochimique de la réaction, à l'aide de sels de phosphoniums optiquement actifs, par Mc Ewen⁵⁾¹⁵⁾ ainsi que par Horner¹⁶⁾ a montré que la réaction de décomposition des hydroxydes de phosphoniums s'effectue avec inversion complète de la configuration :



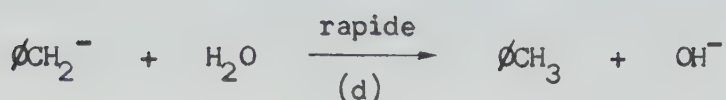
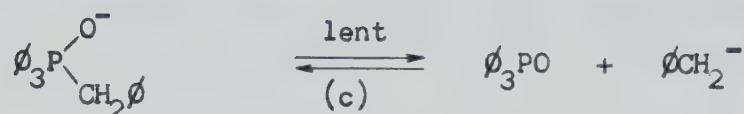
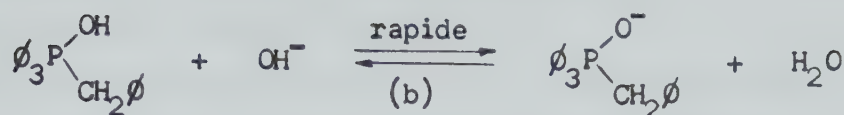
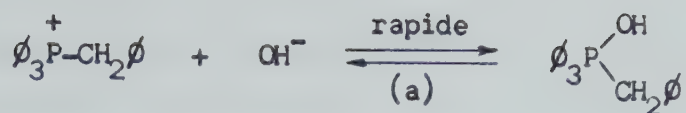
A partir de ces divers résultats obtenus sur les produits de la réaction, ainsi que sur son ordre cinétique et sa stéréochimie, divers mécanismes ont été successivement présentés.

Ingold⁹⁾ a d'abord proposé le mécanisme suivant :

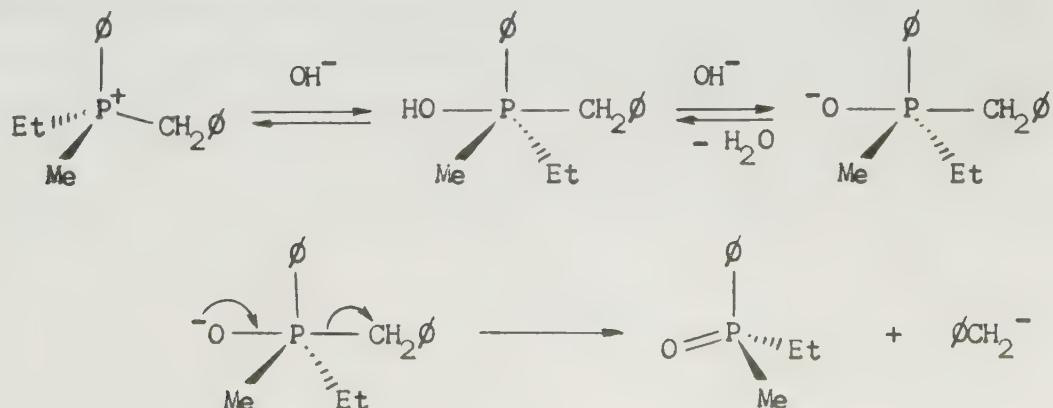


En dépit de l'absence de tout résultat cinétique, Ingold avait avancé ce mécanisme pour expliquer la différence de comportement entre les ammoniums quaternaires et les phosphoniums quaternaires, car ce mécanisme fait intervenir les orbitales d de l'atome de phosphore (orbitales que ne possède pas l'atome d'azote).

Par la suite, Mc Ewen⁴⁾¹²⁾¹⁷⁾ a proposé un mécanisme similaire à celui d'Ingold en ce qu'il postule la formation d'un intermédiaire pentalié; mais, comme il tient compte des données cinétiques il en diffère en ce qu'il ne considère plus l'étape (a) mais l'étape (c) comme déterminant la vitesse :



Dans le cadre de son mécanisme Mc Ewen interprète facilement l'inversion complète de configuration, constatée dans le cas des sels de phosphoniums optiquement actifs. En effet, si l'on applique ce mécanisme à l'iodure de méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium, l'addition de OH^- peut se produire par chacune des faces du cation tétraédrique, ce qui donne quatre intermédiaires de forme "bipyramide trigonale", dans lesquels l'atome de phosphore a la configuration sp^3d . Chacun de ces quatre intermédiaires fournit un équilibre avec sa base conjuguée. Cependant, dans l'étape (c), l'anion benzyle, stabilisé par résonance, est formé beaucoup plus rapidement que les anions méthyle, éthyle ou phényle, et, par conséquent, la réaction globale fournit exclusivement du toluène et l'oxyde de méthyl-éthyl-phényl-phosphine. Le cours stéréochimique de la réaction peut être représenté ainsi :

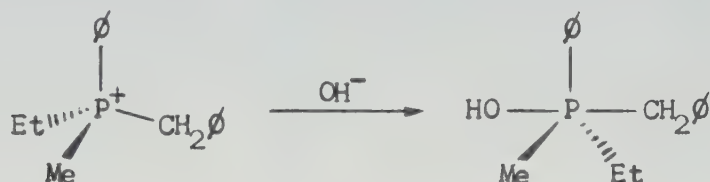


Il faut noter, enfin, que Mc Ewen⁴⁾¹⁷⁾ n'exclue pas l'hypothèse de deux variantes à son mécanisme, qui ne seraient pas en contradiction avec les résultats cinétiques et stéréochimiques :

- a) attaque de OH^- et départ simultané de R^- ,
- b) formation d'un intermédiaire instable avec deux ions OH^- liés à l'atome de phosphore (structure bipyramide tétragonale).

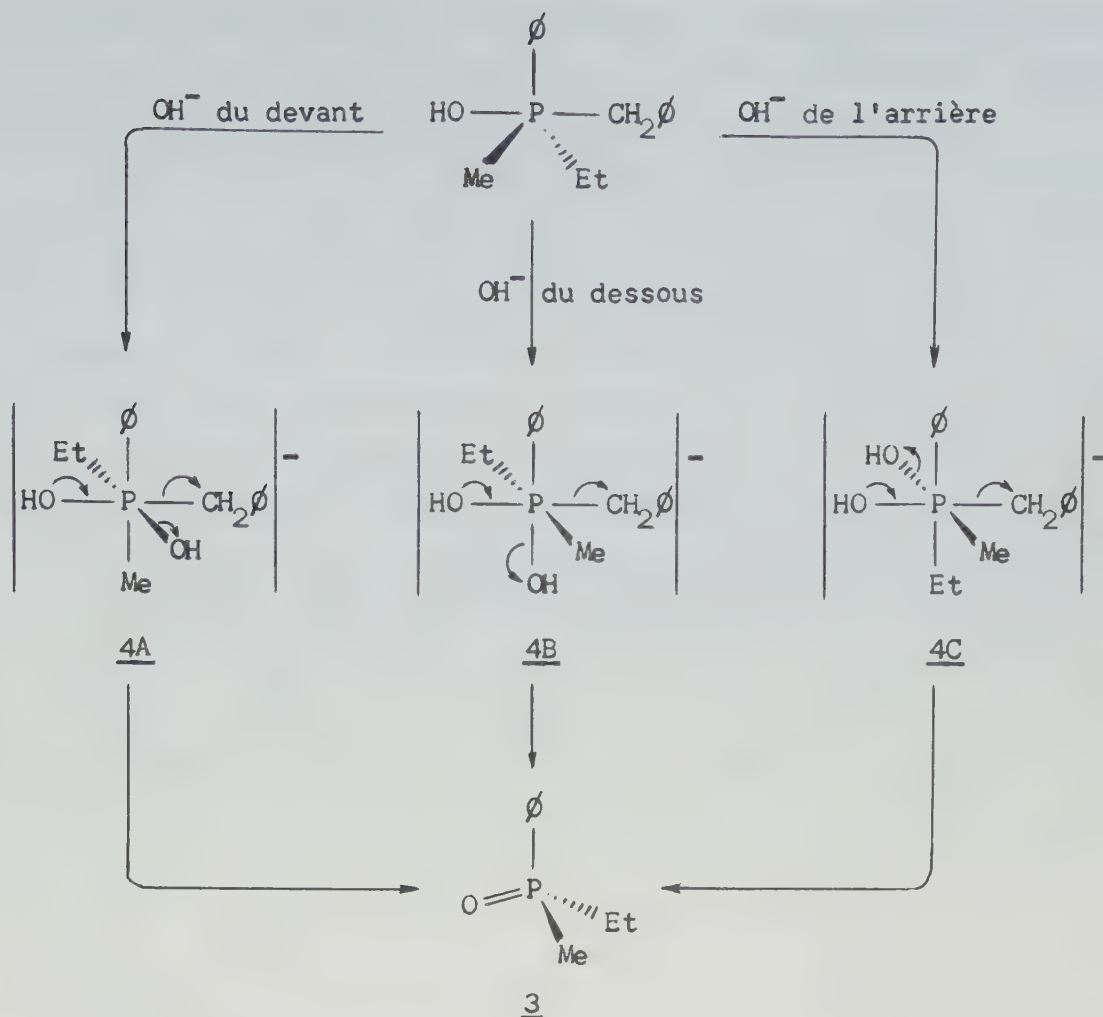
Cette dernière hypothèse, considérée comme assez improbable par Mc Ewen, a été soutenue en 1964 par Wittig¹⁸⁾ dans le cadre général de sa théorie des complexes-ate.

Dans ce mécanisme un ion hydroxyde s'additionne au cation phosphonium, comme dans le mécanisme de Mc Ewen, pour fournir un intermédiaire à phosphore pentalié :



Mais le second ion hydroxyde s'ajoute pour former le complexe-ate 4 correspondant; en effet, le deuxième ion hydroxyde pouvant attaquer par les trois arêtes de base de la bipyramide trigonale du phosphore, il en résulte les anions stéréoisomères 4A, 4B et 4C, ayant tous une configuration octaédrique.

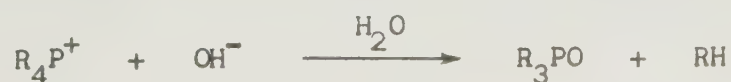
Les groupes liés dans les complexes-ate étant anioniquement actifs et l'ion benzyle se séparant plus facilement que n'importe quel autre des trois groupes en raison de sa stabilité de résonance, il est clair que le groupe hydroxyde, aidé par le deuxième groupe hydroxyde sur le phosphore, déplace l'anion benzyle à l'autre extrémité de l'octaèdre dans le sens des flèches. Simultanément se forme la double liaison oxygène-phosphore par élimination du second groupe hydroxyde équatorial. Les trois intermédiaires en question donnent tous le même oxyde de phosphine, dont les groupes sont dans l'ordre inverse de ceux du sel de phosphonium de départ :



Dans l'état actuel des résultats décrits dans la littérature sur la décomposition des hydroxydes de phosphonium il n'est pas possible de distinguer lequel des deux mécanismes proposés respectivement par Mc Ewen et par Wittig est valable.

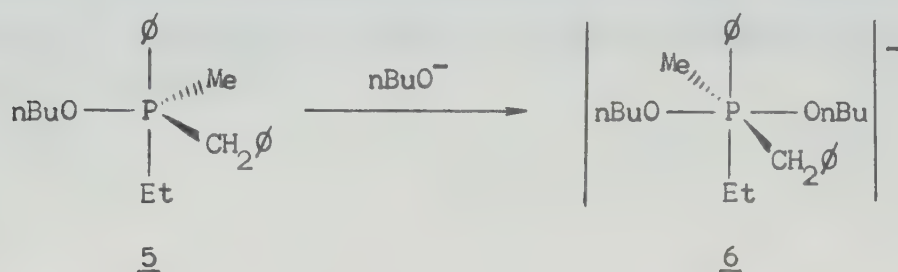
Le principe de nos recherches à propos de ce mécanisme repose sur une étude comparative de la dégradation des sels de phosphoniums par les ions hydroxydes et par les ions alcoxydes.

Tandis que les produits de ces réactions (oxyde de phosphine, hydrocarbure et eau ou éther) sont analogues¹⁹⁾²⁰⁾:



le cours stéréochimique en est différent. En effet, Mc Ewen⁶⁾ a montré que la décomposition du n-butylate de (+)méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium fournit un oxyde de phosphine racémique à plus de 90 %. Ce résultat est difficile à expliquer en transposant le mécanisme de Mc Ewen à la décomposition par les ions alcoxydes. Mais il s'inscrit par contre très bien dans le cadre du mécanisme de Wittig.

En effet, dans le complexe-ate 4 postulé par Wittig pour la décomposition des hydroxydes de phosphoniums, le deuxième ion hydroxyde, pour des raisons d'encombrement stérique, se fixe sur l'atome de phosphore de l'intermédiaire pentalié du côté du premier ion hydroxyde. Par contre, dans le cas d'ions alcoxydes stériquement encombrés, après que le premier ion alcoxyde se soit fixé sur l'atome de phosphore, il faut s'attendre à une attaque du deuxième ion alcoxyde du côté opposé au premier :



Par suite de l'éloignement stérique des deux groupes butylate, la stabilité d'un tel complexe-ate 6 devrait être plus grande que celle du complexe-ate 4 et pourrait peut-être suffire pour permettre d'isoler cet intermédiaire. En outre, l'existence d'un plan de symétrie doit conduire à un oxyde de phosphine racémique.

A partir des prévisions théoriques que permet ce complexe-ate 6, nous avons entrepris l'étude de la réaction de l'iodure de (+)méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium avec le t.butylate de potassium pour essayer d'isoler le complexe-ate, dont l'existence montrerait de manière décisive que le mécanisme proposé par Wittig est exact, et dont le pouvoir rotatoire nul assurerait la structure avancée ci-dessus.

Cette méthode fournit des rendements bas (environ 15 %) en éthyl-benzyl-phényl-phosphine 8, par suite de la formation de produits secondaires, diéthyl-phényl-phosphine (30 %) et dibenzyl-phényl-phosphine (45 %), cette dernière étant isolée sous forme d'oxyde.

A cause des mauvais rendements (observés sur plusieurs essais) cette voie a été abandonnée pour la méthode de Bailey et coll.²²⁾ (voie b), qui est plus longue mais qui présente le double avantage de fournir un rendement pur global (42 %) nettement supérieur et de conduire à un produit intermédiaire stable, l'iodure de méthyl-dibenzyl-phényl-phosphonium 9.

1.2.2. Réaction du t.butylate de potassium avec l'iodure de méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium.

La réaction est effectuée, sous azote, par addition à température ambiante d'une mole de sel de phosphonium racémique à une suspension de deux moles de t.butylate de potassium dans l'éther anhydre.

Lors de l'addition du sel de phosphonium l'éther prend rapidement une coloration rouge-orangé stable, tandis qu'il reste en suspension un précipité jaunâtre. Après vingt heures d'agitation à température ambiante ce précipité est filtré sous azote et s'avère n'être que du t.butylate de potassium. Le filtrat étheré contient donc un composé phosphoré, qui ne peut être le sel de phosphonium initial puisque celui-ci est insoluble dans l'éther.

Le fait qu'une certaine partie du t.butylate de potassium ne soit pas entré en réaction semble indiquer que le complexe-ate postulé ne s'est pas formé. Le composé phosphoré soluble dans l'éther pourrait être alors l'ylure, ce qui est rendu probable par la coloration rouge-orangé typique des ylures obtenus à partir des sels de benzylphosphoniums.

Afin de vérifier cette hypothèse, la solution étherée a été soumise à plusieurs réactions caractéristiques des ylures.

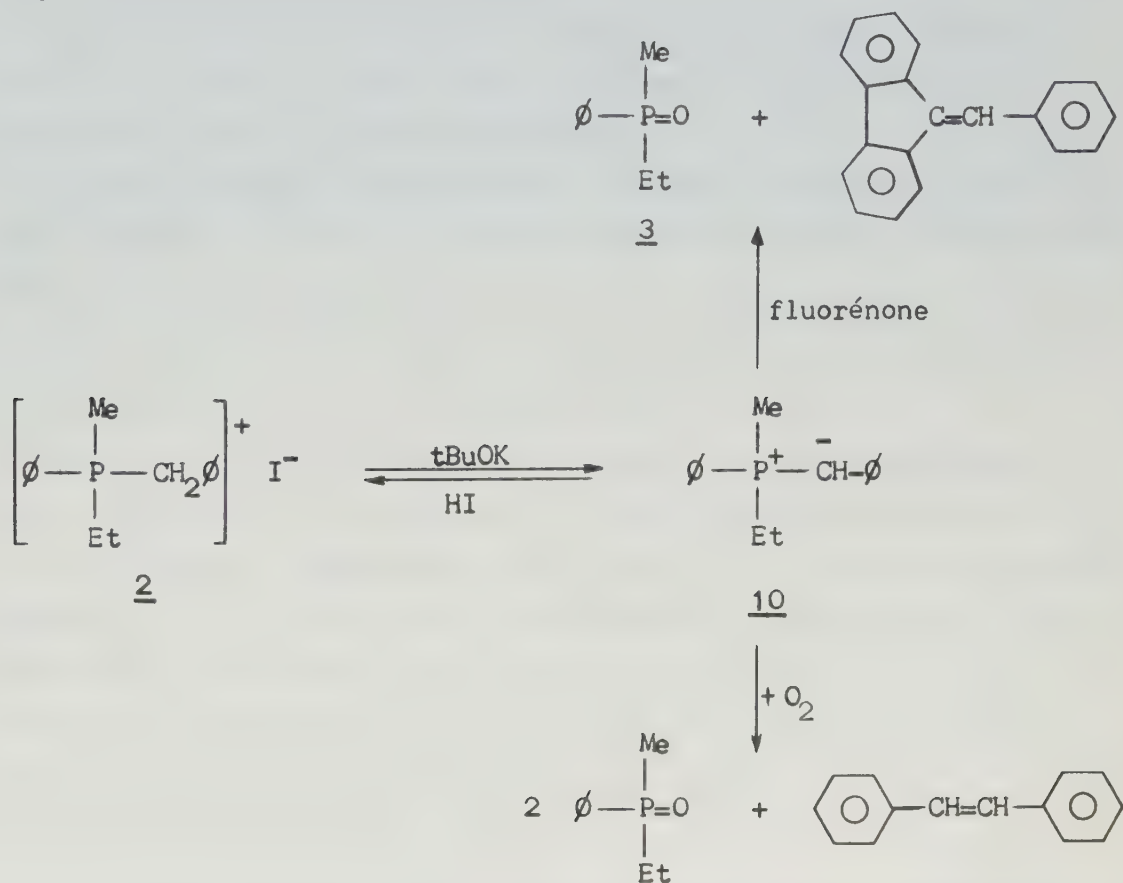
Elle a été, d'une part, soumise à l'hydrolyse acide, ce qui permet de récupérer 77,2 % du sel de phosphonium initial pur. Ce résultat n'excluait toutefois pas l'existence du complexe-ate 7, puisque celui-ci devrait également fournir par hydrolyse acide le même sel de phosphonium.

A la solution étherée on a alors ajouté une solution de fluorénone dans l'éther anhydre, ce qui a permis d'isoler 48 % de benzalfluorène,

à côté de 74,3 % de l'oxyde de méthyl-éthyl-phényl-phosphine 3. Ce résultat correspond à la réaction de Wittig⁷⁾ à partir de l'ylure 10.

Afin de s'assurer de manière définitive de la formation de 10, nous avons effectué une dernière réaction caractéristique de ce type de composés : l'oxydation par l'air décrite par Bestmann²³⁾. Par action lente d'un courant d'oxygène sur la solution étherée d'ylure il y a formation de 31,2 % de trans-stilbène.

L'ensemble de ces résultats sur la réaction du t.butylate de potassium avec l'iodure de méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium est représenté dans le schéma suivant :



Ces résultats montrent que le t.butylate de potassium est une base trop forte pour conduire à la formation du complexe-ate 7.

Afin d'éviter la formation d'ylure, il était nécessaire de s'adresser à une base plus faible, qui serait en outre suffisamment encombrée pour conduire à un complexe-ate relativement stable. Le β -naphtolate de sodium semblait approprié à ce but.

I.3. Réaction du β -naphtolate de sodium sur l'iodure de (+)méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium.

I.3.1. Réaction avec le sel de phosphonium racémique.

L'addition sous azote d'une mole de l'iodure de méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium racémique à une suspension dans l'éther anhydre de deux moles de β -naphtolate de sodium, préparé avec un degré de pureté de 99,2 % d'après Tijmstra et Eggink²⁴⁾, ne provoque aucune modification apparente des composés mis en réaction.

Après une heure d'agitation à température ambiante le mélange réactionnel, soumis à l'hydrolyse acide, fournit 72,2 % du sel de phosphonium initial et 89,2 % de β -naphtol.

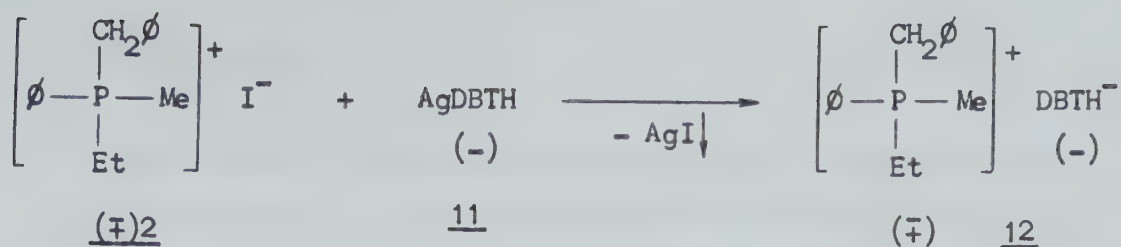
La même réaction, effectuée avec un temps d'agitation de quarante heures, fournit 77,3 % de l'iodure de méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium.

Ces résultats semblaient indiquer, en l'absence de coloration rouge-orangé, ou bien qu'il y avait eu formation du complexe-ate postulé, ou bien qu'il n'y avait pas eu réaction du tout.

Pour trancher entre ces deux hypothèses, avant d'entreprendre des essais d'isolement du complexe-ate, il suffit de mettre en réaction le sel de phosphonium optiquement actif. Dans le cas où le β -naphtolate de sodium et le sel de phosphonium fourniraient le complexe-ate, l'hydrolyse acide devrait conduire, d'après les conclusions théoriques sur la structure d'un tel complexe-ate, à l'iodure de méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium racémique. Dans le cas où il n'y aurait aucune réaction, le sel de phosphonium récupéré conserverait son activité optique.

I.3.2. Réaction du β -naphtolate de sodium avec le sel de phosphonium optiquement actif.

L'iodure de méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium racémique a été dédoublé en ses antipodes optiques d'après Mc Ewen⁴⁾ à l'aide du (-)dibenzoyltartrate acide d'argent 11 :



Après dix recristallisations fractionnées du (-)dibenzoyltartrate acide de (̄r)méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosponium 12, il est possible d'obtenir le sel 13, de pouvoir rotatoire :

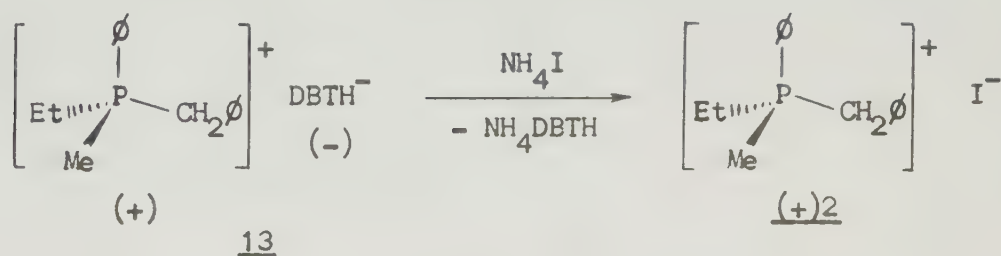
$$\left| \alpha \right|_{578}^{23,9} = - 60^\circ$$

pour $c = 1,925 \text{ g/100 ml}$ dans le méthanol.

Ce sel 13, traité par l'iodure d'ammonium, fournit l'iodure de (+)méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosponium (+)2, dont le pouvoir rotatoire est de

$$\left| \alpha \right|_{578}^{24} = + 23,1^\circ$$

pour $c = 2,285 \text{ g/100 ml}$ dans le méthanol:



La réaction de l'iodure de (+)méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosponium avec le β-naphtolate de sodium en suspension dans l'éther permet d'isoler, après hydrolyse acide, 62,1 % du même sel de phosponium, dont le pouvoir rotatoire est inchangé dans les limites des erreurs expérimentales.

Ce résultat permet donc de conclure de manière définitive que le β-naphtolate de sodium ne réagit pas avec l'iodure de méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosponium.

I.4. Conclusions.

Les essais d'obtention d'un complexe-ate 7, dont l'existence aurait permis de confirmer le mécanisme avancé par Wittig pour la décomposition des sels de phosphoniums par les ions hydroxydes ou alcoxydes, ont échoué.

Cela réside dans la difficulté de choix d'un ion alcoxyde approprié à ce dessein. Une base trop forte, telle que l'ion t.butylate, fournit en effet un ylure à partir des sels d'alkylphosphoniums. Tandis qu'une base trop faible, telle que l'ion β -naphtolate, ne réagit pas.

Ces difficultés nous ont amenés à abandonner l'étude de ce mécanisme particulier, pour nous consacrer au but principal de cette thèse : la synthèse d'un sel de tétraarylphosphonium optiquement actif.

DEUXIEME PARTIE

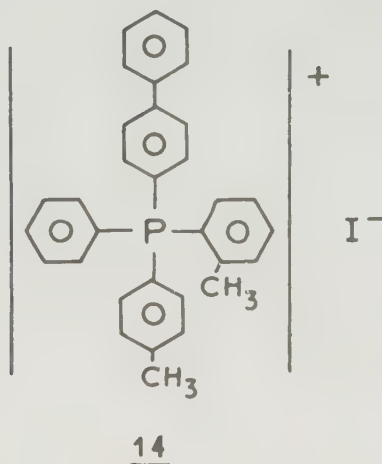
Synthèse d'un sel de tétraarylphosphonium optiquement actif

Position du problème

Aucun sel de tétraarylphosphonium optiquement actif n'ayant été décrit dans la littérature chimique^{*)}, il était nécessaire de mettre au point une méthode d'obtention d'un tel sel.

A priori deux méthodes semblaient possibles: d'une part, le dédoublement direct d'un sel de tétraarylphosphonium chiral en ses antipodes, et d'autre part, l'arylation, avec préservation de la chiralité, d'une triarylphosphine optiquement active.

La première méthode a été étudiée par Wittig et Matzura²⁶⁾, qui ont synthétisé l'iodure de phényl-o-tolyl-p-tolyl-p-biphénylyl-phosphonium 14, racémique, mais leurs essais de dédoublement en antipodes optiques à l'aide de divers anions optiquement actifs sont restés sans succès.



*) Un tel sel a été décrit en 1969 (lorsque le travail expérimental de cette thèse était terminé) par H. Braun²⁵⁾ au sein du laboratoire du Prof. Wittig.

C'est la raison pour laquelle nous avons préféré essayer la deuxième méthode, c'est-à-dire dédoubler une triarylphosphine chirale en ses antipodes et aryle ceux-ci sans que l'atome de phosphore perde sa chiralité.

L'obtention d'une triarylphosphine optiquement active fera l'objet du premier chapitre de cette deuxième partie, tandis que son arylation en constituera le deuxième chapitre.

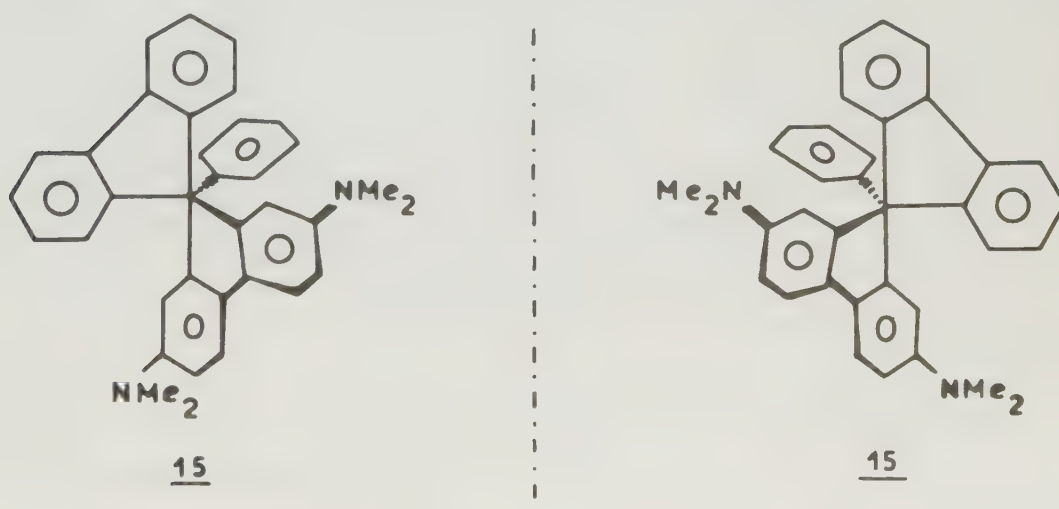
PREMIER CHAPITRE

Synthèse d'une triarylphosphine optiquement active

Avant de choisir la triarylphosphine à dédoubler il fallait tenir compte de ce que le sel de tétraarylphosphonium désiré devait ouvrir la voie à un pentaarylphosphorane, optiquement actif et comportant cinq groupes différents.

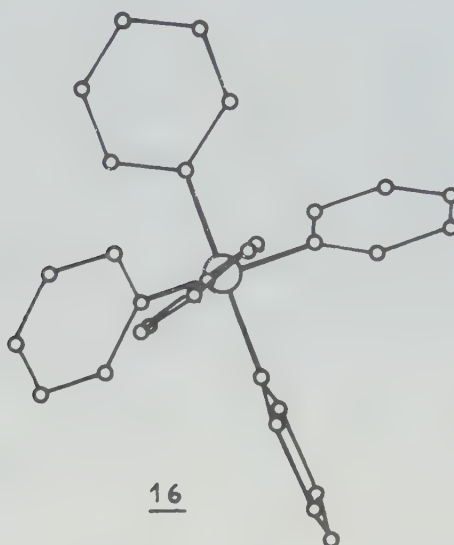
Ce type de composé optiquement actif n'est pas encore connu et pourrait apporter des renseignements intéressants sur la chimie du phosphore pentalié, ainsi que, par analogie, sur les états de transition du type "inversion de Walden" dans la chimie du carbone.

La stéréochimie de ces pentaarylphosphoranes a été étudiée en premier par Wittig²⁷⁾. Il a essayé en particulier de dédoubler directement un tel phosphorane chiral en ses antipodes optiques. Mais Wittig et coll.²⁸⁾, ayant calculé qu'un phosphorane possédant cinq groupes différents devrait fournir 20 énantiomères (soit 10 racémates), se sont attachés à la séparation du spirophosphorane 15, qui semble exister sous la seule forme d'un racémate, en ses énantiomères :



Les essais de séparation en antipodes optiques ont échoué et cela a été expliqué plus tard par les travaux d'Hellwinkel²⁹⁾.

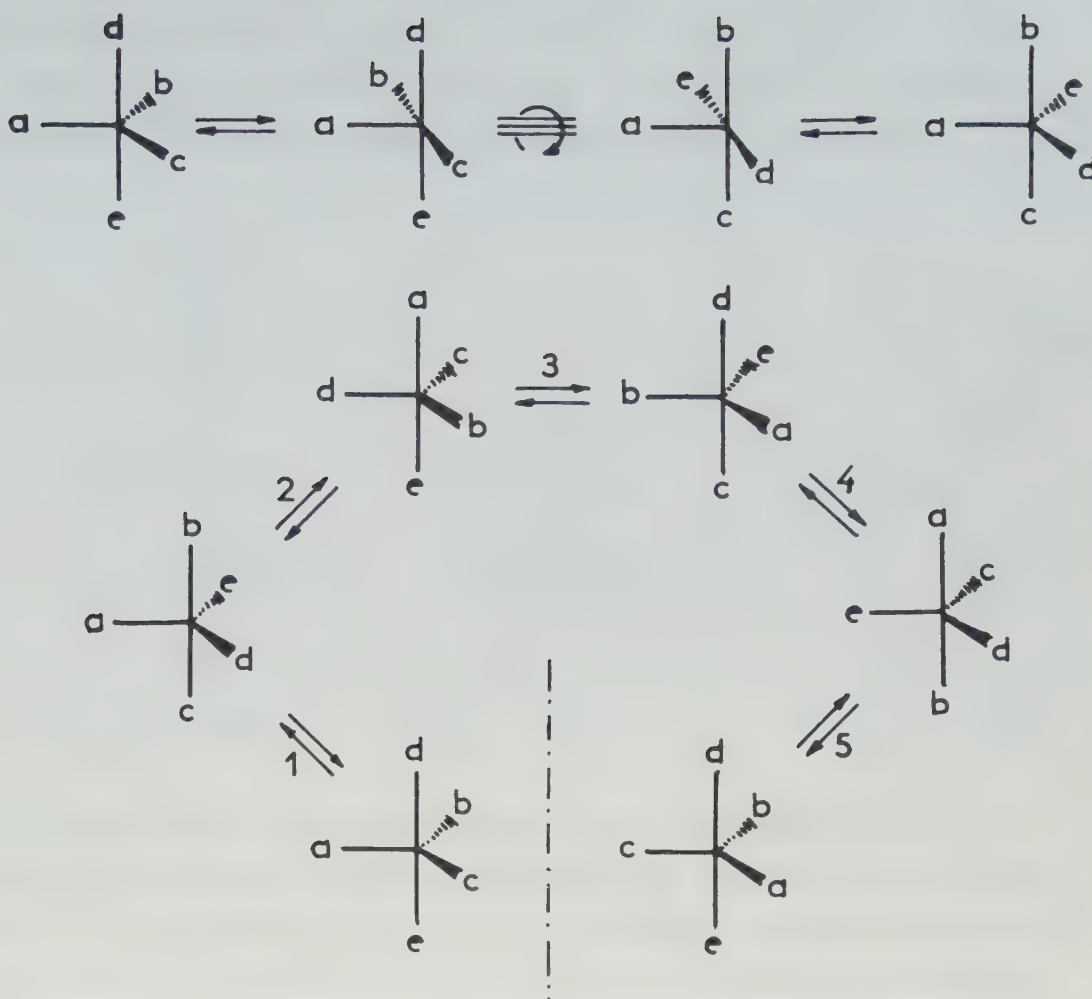
Hellwinkel a montré, en effet, que si les pentaarylphosphoranes ont bien à l'état cristallin une structure "bipyramide trigonale", comme l'avait assuré Wheatley³⁰⁾ par analyse roentgenographique du pentaphénylphosphorane 16 :



en solution par contre, les pentaarylphosphoranes sont sujets à un équilibre "bipyramide trigonale"-"pyramide tétragonale" :

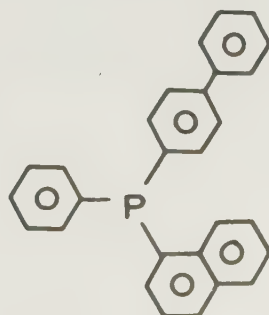


Cet équilibre permet par une succession de pseudo-rotations avec pivot différent³¹⁾ de passer d'un énantiomère à l'autre, donc de racémiser les pentaarylphosphoranes optiquement actifs :

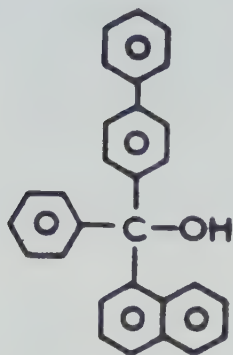


Hellwinkel³²⁾ a montré dernièrement qu'un tel processus de pseudo-rotation est inhibé lorsque les substituants sont suffisamment encombrés. Cela permet d'espérer obtenir tout de même un pentaarylphosphorane optiquement actif et comportant cinq groupes différents, à condition de choisir ces groupes suffisamment encombrés.

C'est ce critère d'encombrement stérique qui nous a servi pour le choix de la triarylphosphine chirale à dédoubler en ses antipodes, la phényl-p-biphényl- α -naphtyl-phosphine 17 :

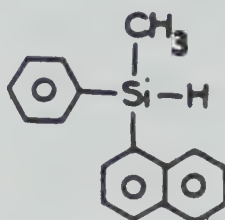


Ce choix des groupes aryles permettait, en outre, au vu des résultats enregistrés pour des structures analogues dans la chimie du carbone³³⁾, du silicium³⁴⁾ ainsi que du phosphore³⁵⁾, d'espérer un pouvoir rotatoire suffisant pour l'arylation ultérieure :



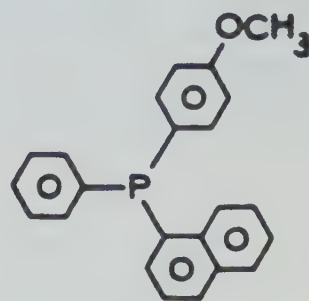
18

$$|\alpha|_D = + 17,2^\circ$$



19

$$|\alpha|_D = + 33^\circ$$



20

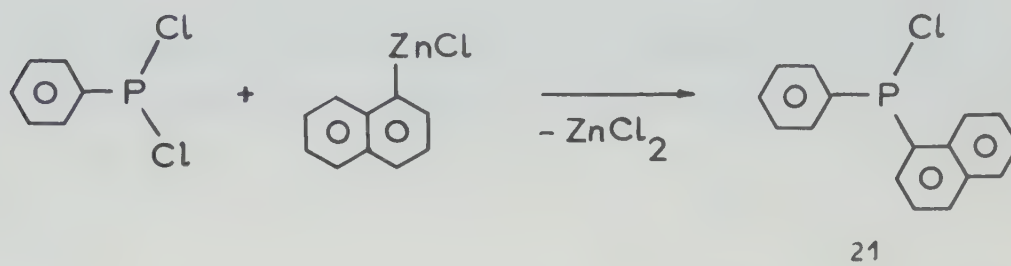
$$|\alpha|_D = + 2,9^\circ$$

Il faut noter que la seule triarylphosphine optiquement active, la phényl-p-méthoxyphényl- α -naphtyl-phosphine 20, décrite dans la littérature³⁵⁾, n'a pas été utilisée car le groupement méthoxy- en position para pourrait être métallé lors d'un essai de synthèse de pentaarylphosphorane, par action d'un aryllithium sur un sel de tétraarylphosphonium obtenu à partir de cette phosphine.

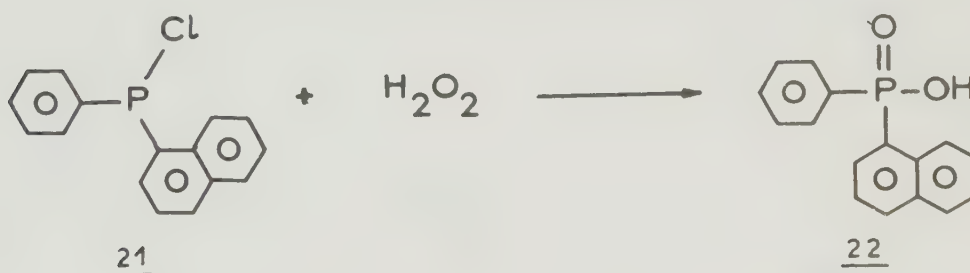
II.1. Synthèse de la phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine racémique.

Le seul problème posé par la préparation de la phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine 17 racémique était d'obtenir un produit exempt d'isomères. Cette difficulté a été résolue par Matzura³⁶⁾, qui a étudié, sous cet aspect, les diverses méthodes d'obtention des triarylphosphines déjà décrites dans la littérature.

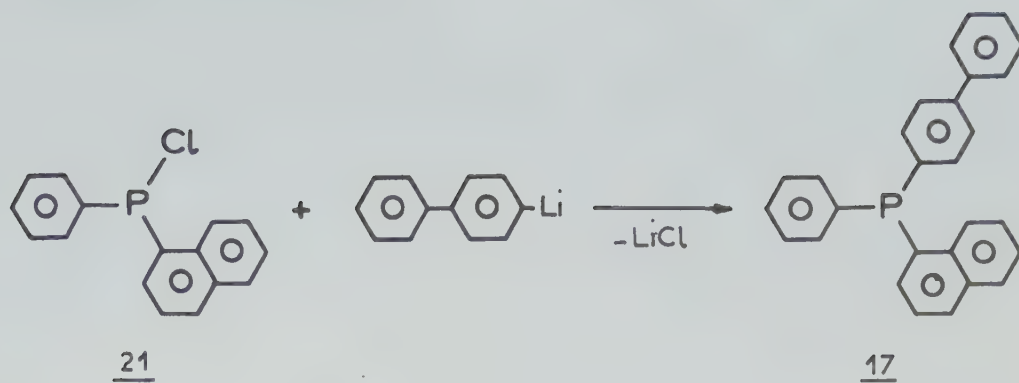
En utilisant ces résultats, la phényl- α -naphtyl-chlorophosphine 21 a été obtenue avec un rendement pur global de 52 % suivant la méthode de Weil³⁷⁾, par action sous azote de la phényl-dichlorophosphine sur le bromure d' α -naphtylzinc :



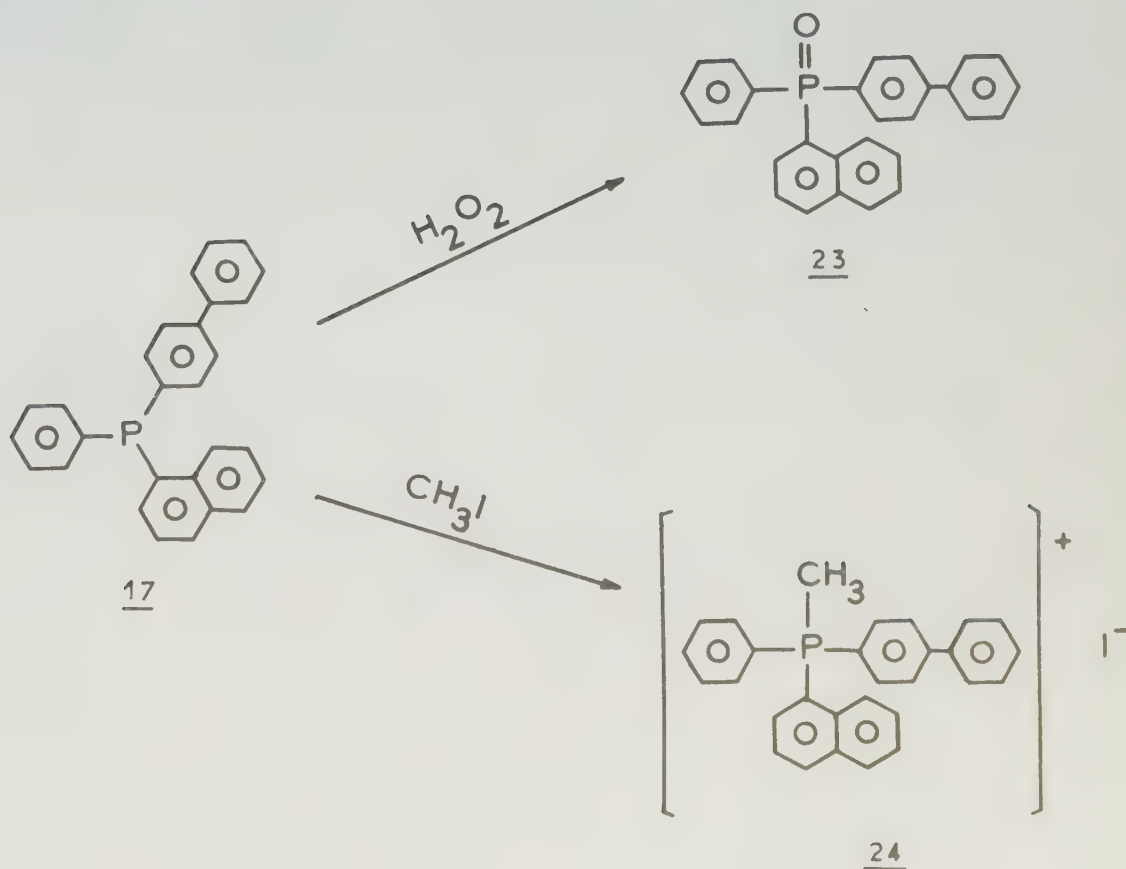
L'identification de la phényl- α -naphtyl-chlorophosphine 21 a été effectuée par dosage du chlore ainsi que par hydrolyse oxydante, afin d'isoler l'acide phényl- α -naphtyl-phosphinique 22 :



La phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine 17 est obtenue avec un rendement pur de 91 % d'après la méthode de Davies et Mann³⁸⁾, par action du p-biphénylyl-lithium sur la diaryl-chlorophosphine 21 :



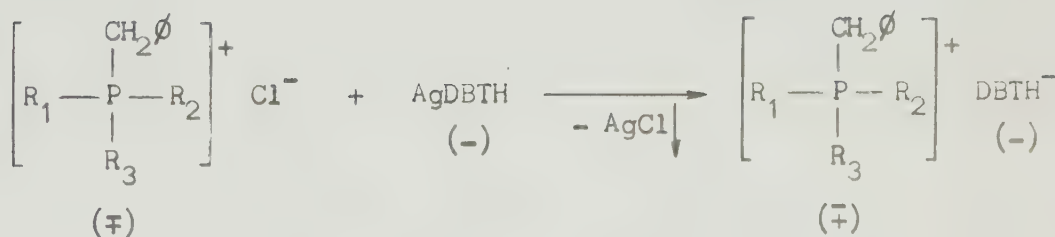
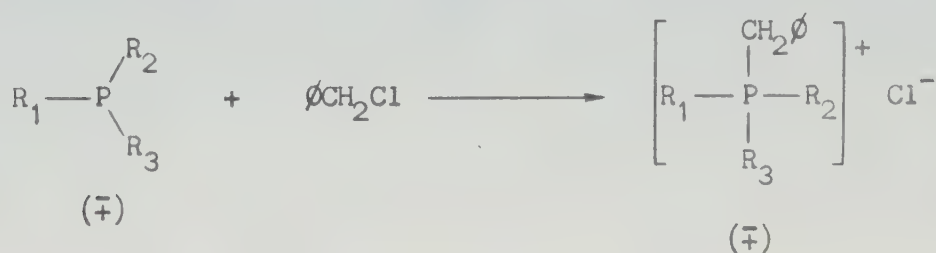
La triarylphosphine 17 a été identifiée par analyse élémentaire, ainsi que par préparation de deux dérivés, son oxyde 23 et son iodométhylate 24 :



II.2. Dédoublément de la phényl-p-biphényly- α -naphtyl-phosphine en ses antipodes optiques *).

Il s'est avéré nécessaire de mettre au point une nouvelle méthode de dédoublément des phosphines chirales en antipodes optiques, plus simple que les deux méthodes dont fait mention la littérature³⁹⁾⁴⁰⁾.

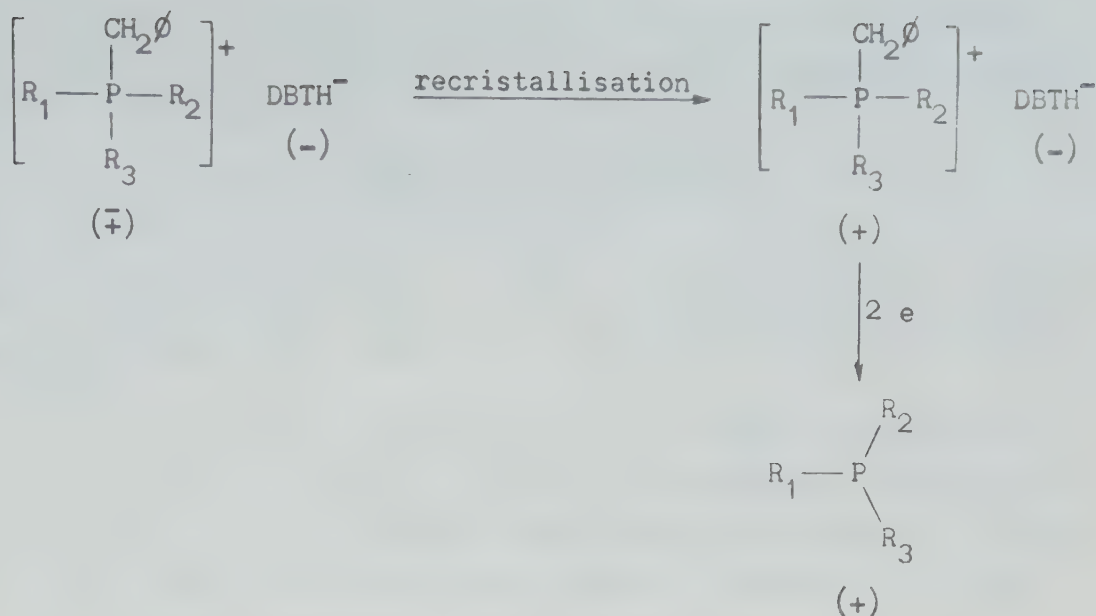
La première méthode, décrite par Horner³⁹⁾, fait intervenir le sel de phosphonium obtenu par action du chlorure de benzyle sur la phosphine tertiaire. Ce sel de phosphonium est transformé en (-)dibenzoyltartrate acide, qui est recristallisé jusqu'à séparation complète des deux formes diastéréoisomères. Par réduction cathodique de chacun de ces diastéréoisomères on obtient les deux antipodes de la phosphine :



*) Ce chapitre a fait l'objet de deux publications :

G. Wittig, H.J. Cristau et H. Braun, Angew. Chem., 1967, 79, 721.

G. Wittig, H. Braun et H.J. Cristau, Ann. Chem., en préparation.

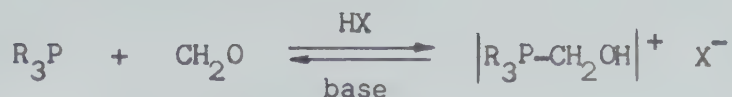


La deuxième méthode de dédoublement des phosphines chirales en antipodes optiques a été mise au point par Mc Ewen⁴⁰⁾. Elle est analogue à la première, mais en diffère en faisant intervenir non plus un sel de benzylphosphonium mais un sel de β -cyanoéthylphosphonium. Ce sel de phosphonium, traité par le méthanolate de sodium, permet de régénérer la phosphine de départ⁴¹⁾.

Ces deux méthodes sont longues et fastidieuses lorsqu'on veut obtenir une triarylphosphine optiquement active en quantité suffisante pour l'arylation ultérieure. C'est la raison pour laquelle nous avons mis au point un nouveau procédé de dédoublement des triarylphosphines chirales en antipodes optiques.

La phényl-p-biphényl- α -naphtyl-phosphine ne fournit avec les acides organiques optiquement actifs aucun sel stable qui pourrait permettre une séparation directe en antipodes optiques. Il s'avérerait donc nécessaire de passer, comme Horner et Mc Ewen, par l'intermédiaire d'un sel de phosphonium relativement stable, duquel la triarylphosphine puisse être régénérée, comme c'est le cas pour les sels de benzyl- et de β -cyanoéthylphosphoniums.

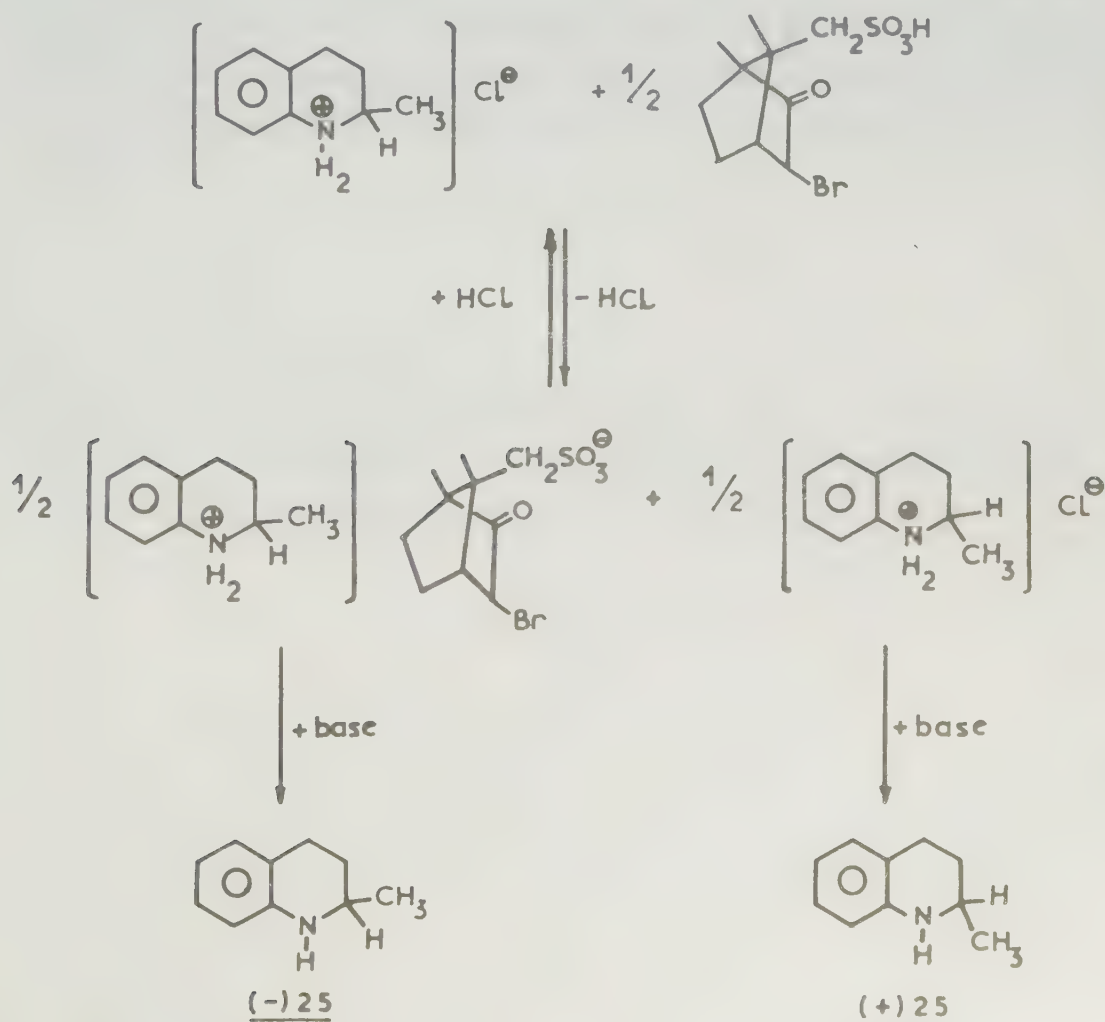
Les sels d'hydroxyméthyl-phosphoniums, formés par les phosphines lorsque celles-ci sont traitées par le formaldéhyde en présence d'acide⁴²⁾:



répondent à ces caractéristiques. Ils sont, en absence de bases, stables et recristallisables, mais fournissent la phosphine de départ lorsqu'ils sont traités par une base.

L'emploi de ces sels d'hydroxyméthyl-phosphoniums présentait un premier avantage sur les méthodes d'Horner et de Mc Ewen : il permettait l'introduction directe de l'anion de dédoublement en utilisant un acide HX optiquement actif. Cela supprimait l'étape de l'échange des anions.

L'introduction directe de l'anion optiquement actif présentait, en outre, un deuxième avantage important. En effet, il autorise l'essai de la "méthode de la quantité moitié", décrite par Pope et Peachey⁴³⁾ pour le dédoublement de la tétrahydro-1,2,3,4-quinaldine 25 :



Dans cette méthode une certaine quantité de la base à dédoubler ($\bar{+}$)B est traitée par la quantité moitié de l'acide optiquement actif (+)A. L'un des deux sels diastéréoisomères (+)B(+)A et (-)B(+)A précipite presque pur (dans le cas de la tétrahydro-1,2,3,4-quinaldine (-)B(+)A), tandis que les eaux-mères de cristallisation contiennent le deuxième énantiomère de la base B :



Une telle méthode simplifie considérablement le dédoublement en antipodes optiques en rendant inutiles les nombreuses recristallisations successives de la méthode classique de Pasteur.

Nous l'avons essayée pour la séparation des énantiomères de la phosphine 17.

Effectivement, 10 m.moles de phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine 17, traitées dans le benzène anhydre par 5 m.moles d'acide (+)camphosulfonique-10, en présence de la même quantité de paraformaldéhyde, fournissent, après un repos de trois à quatre jours, 3,84 m.moles (rendement pur 77 %) du (+)camphosulfonate-10 de l'hydroxyméthyl-phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphonium 26, déposé en cristaux blancs bien formés. Ce composé présente un point de fusion 111-2°C et un pouvoir rotatoire de :

$$\left| \alpha \right|_{436}^{20} = + 49,7^{\circ}$$

pour $c = 3,05 \text{ g/}_{100 \text{ ml}}$ dans le chlorure de méthylène.

Dans les eaux-mères de ce camphosulfonate on récupère 4,41 m.moles (rendement pur 88 %) de (-)phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine, présentant un pouvoir rotatoire de :

$$\left| \alpha \right|_{436}^{20} = - 8,5^{\circ}$$

pour $c = 2,12 \text{ g/}_{100 \text{ ml}}$ dans le chlorure de méthylène.

Quant au camphosulfonate 26, traité par une solution de triéthylamine dans le benzène il fournit 3,4 m.moles (rendement pur 83,8 %) de (+)phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine de pouvoir rotatoire :

$$\left| \alpha \right|_{436}^{20} = + 9,7^{\circ}$$

(-)B(+)A. Mais cette cristallisation préférentielle peut provenir soit d'une grande différence de solubilité, soit d'une réversibilité de la réaction de formation des sels diastéréoisomères, jointe à une certaine différence de solubilité, pas nécessairement très élevée.

Pour éclaircir ce point la triarylphosphine a été traitée par la quantité équimolaire d'acide (+)camphosulfonique-10. Dans le cas où il ne s'agirait que d'une grande différence de solubilité, on devrait, même dans cet essai avec des quantités équimolaires, pouvoir isoler les deux formes énantiomères de la phosphine. Et la méthode de dédoublement ne serait peut-être valable que pour la phényl-p-biphényl- α -naphtyl-phosphine.

Que ce soit à partir de l'acide (+)camphosulfonique-10 ou de l'acide (-)camphosulfonique-10 on obtient un camphosulfonate, dont le pouvoir rotatoire semble indiquer que l'ion hydroxyméthyl-phosphonium est racémique.

En effet, on obtient pour le (+)camphosulfonate-10 :

$$\left| \alpha \right|_{436}^{20} = + 53,95^{\circ} \quad \text{soit} \quad \left| M \right|_{436}^{20} = + 351,3^{\circ}$$

et pour le (-)camphosulfonate-10 :

$$\left| \alpha \right|_{436}^{20} = - 54,20^{\circ} \quad \text{soit} \quad \left| M \right|_{436}^{20} = - 351,6^{\circ}$$

Un essai témoin avec la triphénylphosphine, fournit pour le (+)camphosulfonate-10 d'hydroxyméthyl-triphényl-phosphonium :

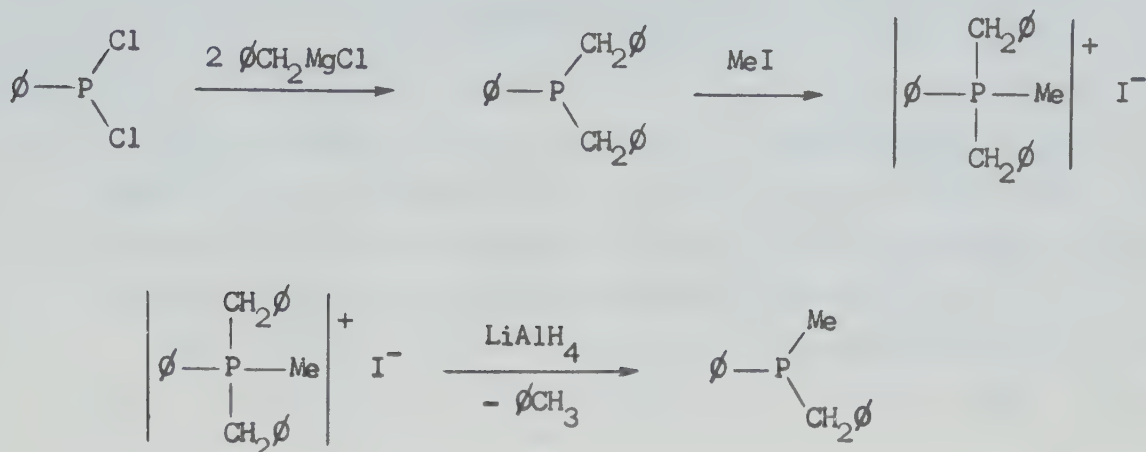
$$\left| \alpha \right|_{436}^{20} = + 67,14^{\circ} \quad \text{soit} \quad \left| M \right|_{436}^{20} = + 352,2^{\circ}$$

Le pouvoir molaire de ces trois camphosulfonates montre bien qu'il n'y a pas eu dédoublement en antipodes optiques. D'ailleurs, la décomposition des camphosulfonates par la triéthylamine conduit à des phosphines qui sont optiquement inactives.

Le fait que les deux sels diastéréoisomères cristallisent simultanément lors de ces essais équimolaires prouve que la cristallisation préférentielle d'un des diastéréoisomères est due à la réversibilité de formation de ces sels, jointe à une différence de solubilité peu importante.

La méthode doit donc pouvoir être employée pour l'obtention des énantiomères d'autres triarylphosphines *).

Enfin, pour délimiter le champ d'application de cette méthode, la méthyl-benzyl-phényl-phosphine a été synthétisée d'après Bailey²²⁾:



Cette alkylarylphosphine est traitée par la quantité moitié d'acide (+)camphosulfonique-10, mais il n'est pas possible d'isoler le camphosulfonate correspondant. Les divers essais ne fournissent qu'une huile qui ne cristallise pas.

Il semble que ces alkylarylphosphines soient trop basiques pour fournir un sel d'hydroxyméthyl-phosphonium.

*) Effectivement, une deuxième triarylphosphine chirale, la phényl-p-biphényl-p-t.butylphényl-phosphine, a été dédoublée par H. Braun²⁵⁾ en utilisant cette méthode.

DEUXIEME CHAPITRE

=====

Arylation de la phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine optiquement active

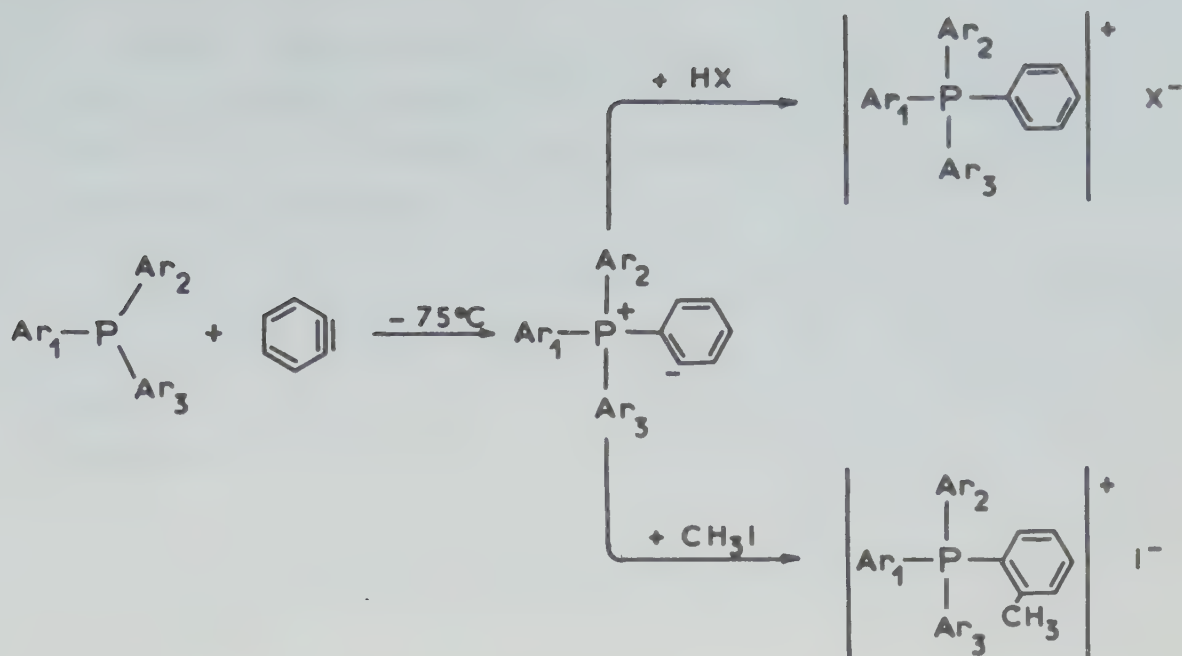
Les antipodes optiques de la phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine ayant été dédoublés, le problème qui se posait alors était de mettre au point une méthode d'arylation de cette phosphine, afin d'obtenir un sel de tétraarylphosphonium optiquement actif.

Les méthodes d'obtention des sels de tétraarylphosphoniums décrites dans la littérature ne sont pas nombreuses. Elles permettent, à partir d'une triarylphosphine, d'obtenir le sel de tétraarylphosphonium par action :

- (1) de bromure d'arylmagnésium⁴⁵⁾, ou d'aryllithium⁴⁶⁾, en présence d'oxygène;
- (2) de bromoaryle en présence d'acides de Lewis, tels que AlCl_3 ⁴⁷⁾;
- (3) de bromoaryle en présence de bromure de nickel⁴⁸⁾;
- (4) de bromure d'arylmagnésium en présence de sels de cobalt⁴⁹⁾;
- (5) de sels d'aryldiazonium⁵⁰⁾;
- (6) d'iodoaryle avec irradiation ultraviolette⁵¹⁾;
- (7) d'une aryne²⁶⁾.

A priori, la plupart de ces méthodes ne peuvent être appliquées à l'arylation d'une triarylphosphine optiquement active. En effet, les méthodes (1), (4), (5) et (6) peuvent faire intervenir un échange partiel des groupes aryle⁴⁹⁾, tandis que les méthodes (2) et (3) s'effectuent à température trop élevée (les phosphines tertiaires sont racémisées à 50 % au bout de deux heures à 130°C)⁴⁴⁾.

La méthode (7) de Wittig et Matzura²⁶⁾ semble donc seule adéquate à l'arylation de la phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine optiquement active :



III.1. Essais d'arylation de la phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine avec le xylène-4,5.

Pour appliquer ce procédé d'arylation à la phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine, il fallait mettre au point de nouvelles conditions expérimentales, autres que celles décrites par Wittig et Matzura²⁶⁾, car cette triarylphosphine est insoluble dans l'éther.

Matzura^{26c)} avait déjà abordé ce problème en essayant d'effectuer la réaction dans d'autres solvants que l'éther. Des essais modèles avec la triphénylphosphine et le benzyne ont fourni respectivement dans l'anisole 80 % et dans le chlorure de méthylène 26 % du sel de tétraarylphosphonium. Mais les essais d'arylation de la phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine elle-même ont échoué dans ces deux solvants.

Comme cette triarylphosphine est soluble dans le T.H.F., nous avons poursuivi ces travaux en essayant de réaliser l'arylation dans ce solvant.

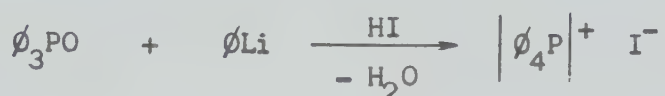
Le xylène-4,5 est préparé par addition de n-BuLi au fluoro-1-bromo-2-diméthyl-4,5-benzène dans le T.H.F. à -70°C . Par addition de la triarylphosphine en solution dans le T.H.F. à -70°C , il y a apparition d'une coloration rouge-orangé intense dans la solution, qui est traitée suivant les deux méthodes de Wittig et Matzura²⁶⁾, d'une part addition d'iodure de méthyle, et d'autre part addition de fluorène.

Dans ces deux réactions, après hydrolyse acide, il n'a pas été possible de mettre en évidence la moindre trace du sel de phosphonium désiré. La triarylphosphine mise en réaction a été récupérée de façon pratiquement quantitative.

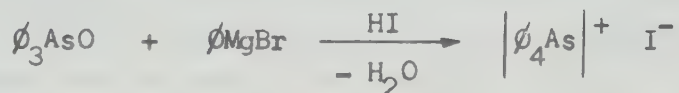
L'échec de cette méthode nécessitait, puisque les autres méthodes d'arylation des triarylphosphines ne semblent pas, à priori, adéquates pour l'obtention d'un sel de tétraarylphosphonium optiquement actif, l'emploi de méthodes détournées de formation des sels de tétraarylphosphoniums.

III.2. Action d'un aryllithium sur l'oxyde de triarylphosphine^{*)}.

Une méthode détournée d'obtention des sels de tétraarylphosponiums, par passage à l'oxyde de triarylphosphine, est fournie par l'observation de Wittig et Rieber⁵²⁾, selon laquelle la réaction du phényllithium avec l'oxyde de triphénylphosphine permet d'isoler, après hydrolyse acide, l'iodure de tétraphénylphosponium :



Cette réaction est analogue à celle décrite par Blicke⁵³⁾, qui a obtenu l'iodure de tétraphénylarsonium par action du bromure de phénylmagnésium sur l'oxyde de triphénylarsine :



Comme les triarylphosphines peuvent être oxydées avec rétention de la configuration⁶⁰⁾, une telle réaction pourrait conduire à la formation d'un sel de tétraarylphosponium optiquement actif.

Il faut noter cependant que deux résultats décrits dans la littérature ne corroborent pas les études initiales de Wittig et Rieber⁵²⁾. En effet, Gilman et Brown⁴⁶⁾, d'une part, et Wittig et Kochendörfer, d'autre part, ont mis l'oxyde de triphénylphosphine en réaction avec le phényllithium, et n'ont pu, après hydrolyse acide, mettre en évidence la moindre trace d'un sel de tétraarylphosponium.

*) Ce chapitre a fait l'objet de publication :

G. Wittig et H.J. Cristau, Bull. Soc. Chim., 1269, 1293.

A la suite de ces résultats contradictoires il s'avérait donc nécessaire d'effectuer l'étude systématique de cette réaction.

III.2.1. Essais d'obtention d'un sel de tétraphénylphosphonium.

Au cours d'un essai réalisé d'après le mode opératoire de Wittig et Rieber⁵²⁾, l'hydrolyse acide sous azote permet d'isoler un produit cristallin jaunâtre, qui présente un point de fusion de 266-268°C, qui contient l'ion iodure (test de Beilstein), et qui fournit avec un échantillon authentique d'iodure de tétraphénylphosphonium ($F = 333-6^\circ\text{C}$) un point de fusion mélangé à 277-279°C. Au contraire de l'iodure de tétraphénylphosphonium il n'est pas possible de recristalliser ce produit dans un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$; mais la recristallisation dans le dioxanne fournit un produit incolore très bien recristallisé, de point de fusion 288-289°C, dont l'analyse élémentaire correspond au complexe $|(\phi_3\text{PO})_4, \text{LiI}|$ (la comparaison des points de fusion et des spectres infra-rouges avec un produit de référence préparé d'après Issleib et Krech⁵⁵⁾ permet d'assurer la structure de ce composé)*).

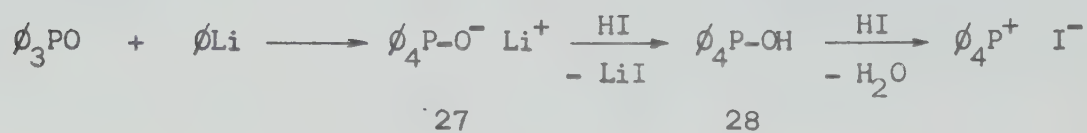
Ce résultat est en accord avec celui de Wittig et Kochendörfer⁵⁴⁾, qui, au cours d'un essai analogue, avaient isolé un produit cristallin de point de fusion 271-272°C. Ces auteurs n'avaient pas attribué de structure à ce produit, mais l'analyse élémentaire correspondait à la structure du composé $|(\phi_3\text{PO})_4, \text{LiI}|$.

Afin de mettre en évidence le hasard expérimental auquel pourrait être dû le résultat décrit par Wittig et Rieber⁵²⁾, les conditions expérimentales, telles que temps d'agitation, solvant, concentrations, température, ont été variées systématiquement. Il n'a jamais été possible, dans les essais résumés par les tableaux I, II, III et IV de caractériser

*) Dernièrement, Hands et Mercer⁵⁶⁾ ont attribué la formule $|(\phi_3\text{PO})_5, \text{LiI}|$ à ce même complexe.

un sel de tétraphénylphosphonium, que ce soit sous forme de chlorure, d'iodure ou de tétraphénylborate.

Les échecs enregistrés dans les essais d'isolement de l'ion tétraphénylphosphonium ne signifient pas pour autant, malgré toutes les précautions prises pour l'hydrolyse acide du mélange réactionnel, que l'intermédiaire $\phi_4\text{P-O}^- \text{Li}^+$ 27, ou l'ion tétraphénylphosphonium lui-même n'interviennent pas. Au cours du traitement des produits de la réaction il se forme en effet l'hydroxyde de tétraphénylphosphonium 28 :



qui, pour des raisons de solubilité, pourrait se décomposer très rapidement en oxyde de triphénylphosphine et benzène, avant de pouvoir être transformé en iodure.

Tableau I - Etude de l'influence des rapports molaires entre les réactants.

Les réactions sont effectuées dans l'éther anhydre, à - 20°C, pendant une heure.

$\phi_3\text{PO}$ m.mol	ϕLi m.mol	Rapport molaire $\phi_3\text{PO}/\phi\text{Li}$	% $\phi_3\text{PO}$ récupéré
5	5	1/1	87
5	10	1/2	91
5	20	1/4	88

Tableau II - Etude de l'influence de la température.

Les réactions ont lieu dans l'éther anhydre, avec un rapport molaire de 1/1 entre les réactants, pendant 2 heures.

Température	- 70°C	- 20°C	+ 20°C
% $\phi_3\text{PO}$ récupéré	94	85	87

--:--

Tableau III - Etude de l'influence du solvant.

Les réactions ont lieu à + 20°C, avec un rapport molaire de 1/1 entre les réactants.

Temps de réaction	10 mn	12 h	5 j
Solvant	ϕH	$\phi\text{H}/\text{Et}_2\text{O}$	Et_2O
% $\phi_3\text{PO}$ récupéré	85	87	86

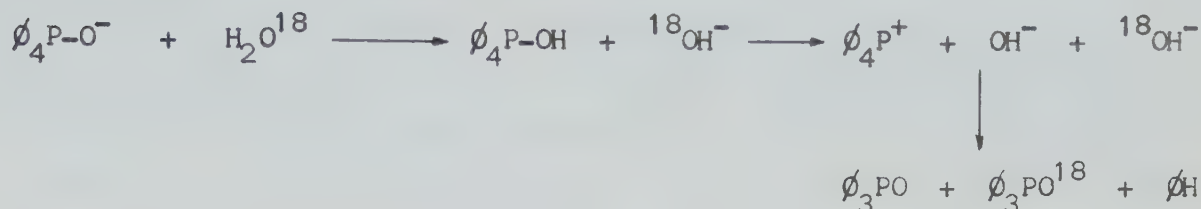
--:--

Tableau IV - Etude de l'influence du temps de réaction.

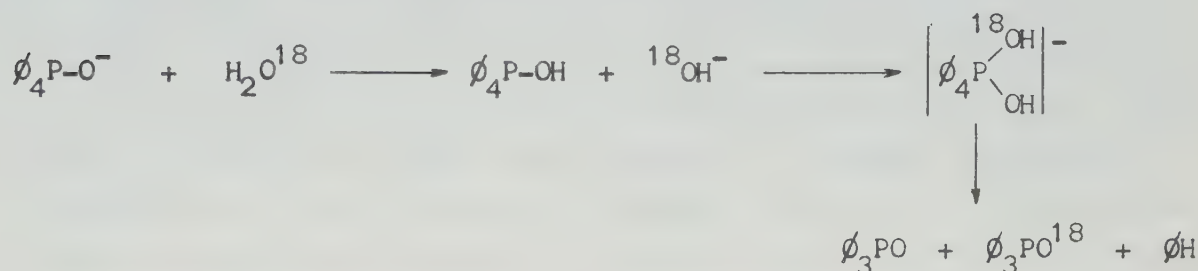
Les réactions sont effectuées dans l'éther anhydre, à - 70°C, pour un rapport molaire de 1/1 entre les réactants.

Temps de réaction	10 mn	20 mn	120 mn
% $\phi_3\text{PO}$ récupéré	90	96	94

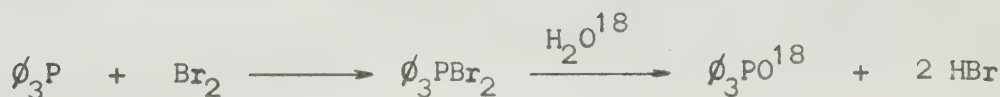
Il fallait donc essayer de caractériser l'intermédiaire $\phi_4\text{P-O}^- \text{Li}^+$ lui-même. Pour cela il est utile de remarquer que le traitement de cet intermédiaire par H_2O^{18} devrait fournir un mélange de $\phi_3\text{PO}$ et de $\phi_3\text{PO}^{18}$, que ce soit suivant le mécanisme proposé par Mc Ewen¹⁷⁾:



ou bien suivant le mécanisme proposé par Wittig¹⁸⁾:



Le mélange réactionnel a donc été traité par H_2O^{18} sous azote; mais l'oxyde de triphénylphosphine récupéré ne présente pas de marquage par l'oxygène 18. En effet, le spectre infra-rouge du produit ne contient pas la bande d'absorption à 1172 cm^{-1} , correspondant à la vibration P=O^{18} dans le spectre infra-rouge du produit de référence $\phi_3\text{PO}^{18}$ préparé d'après Hallmann et Pinchas⁵⁷⁾:



Et le spectre de masse du produit de la réaction ne présente aucun des pics $\text{C}_{18}\text{H}_{14}^{18}\text{OP}$, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}^{18}\text{OP}$ et $\text{C}_{17}^{13}\text{CH}_{15}^{18}\text{OP}$ contenus dans le spectre de masse du produit de référence.

De façon analogue, le mélange réactionnel obtenu à partir de l'oxyde de triphénylphosphine et de phényllithium a été traité par l'acide sulfhydrique, mais la chromatographie des produits de la réaction ne permet de déceler aucune trace du sulfure de triphénylphosphine *).

Ces résultats permettent de conclure que l'intermédiaire 27 n'intervient vraiment pas dans la réaction. Cela pourrait être dû à la stabilité particulièrement élevée, 128 kcal.⁵⁸⁾, de la liaison P=O, celle-ci devant être détruite lors de la formation de l'intermédiaire 27. Il semblait donc qu'en utilisant le sulfure de triphénylphosphine, dont la liaison P=S ne représente qu'une énergie d'environ 85 kcal.⁵⁸⁾, les chances de succès seraient plus grandes.

Nous avons donc traité le sulfure de triphénylphosphine par le phényllithium, mais là aussi il a été impossible de mettre en évidence la moindre trace d'un sel de tétraphénylphosphonium. Dans ce cas il faut noter que l'atome de soufre semble posséder un caractère électrophile plus élevé que celui de phosphore puisqu'on a pu mettre en évidence une réduction partielle du sulfure de triphénylphosphine en triphénylphosphine (56 %), accompagnée de la formation de thiophénol (41 %) :



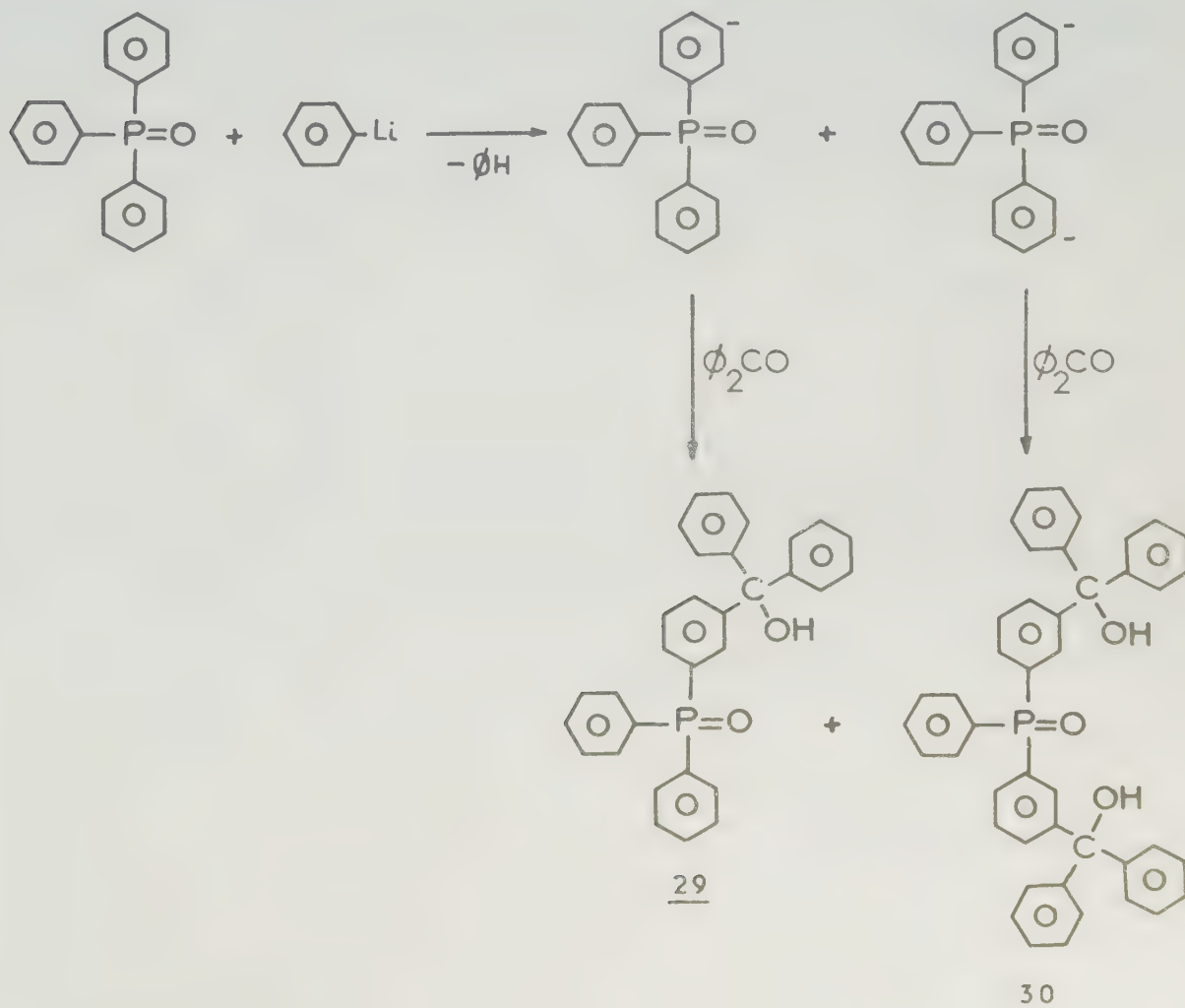
Ce résultat est en complet accord avec celui obtenu par Wittig et Kochendörfer⁵⁴⁾ pour un essai analogue dans le toluène. La formation de thiophénol est ici à rapprocher de la réduction des sulfures de phosphines en phosphines et acide sulfhydrique par les hydrures de sodium ou d'aluminium-lithium⁵⁹⁾.

*) Un essai témoin a montré que le sulfure de triphénylphosphine peut être chromatographié sans décomposition.

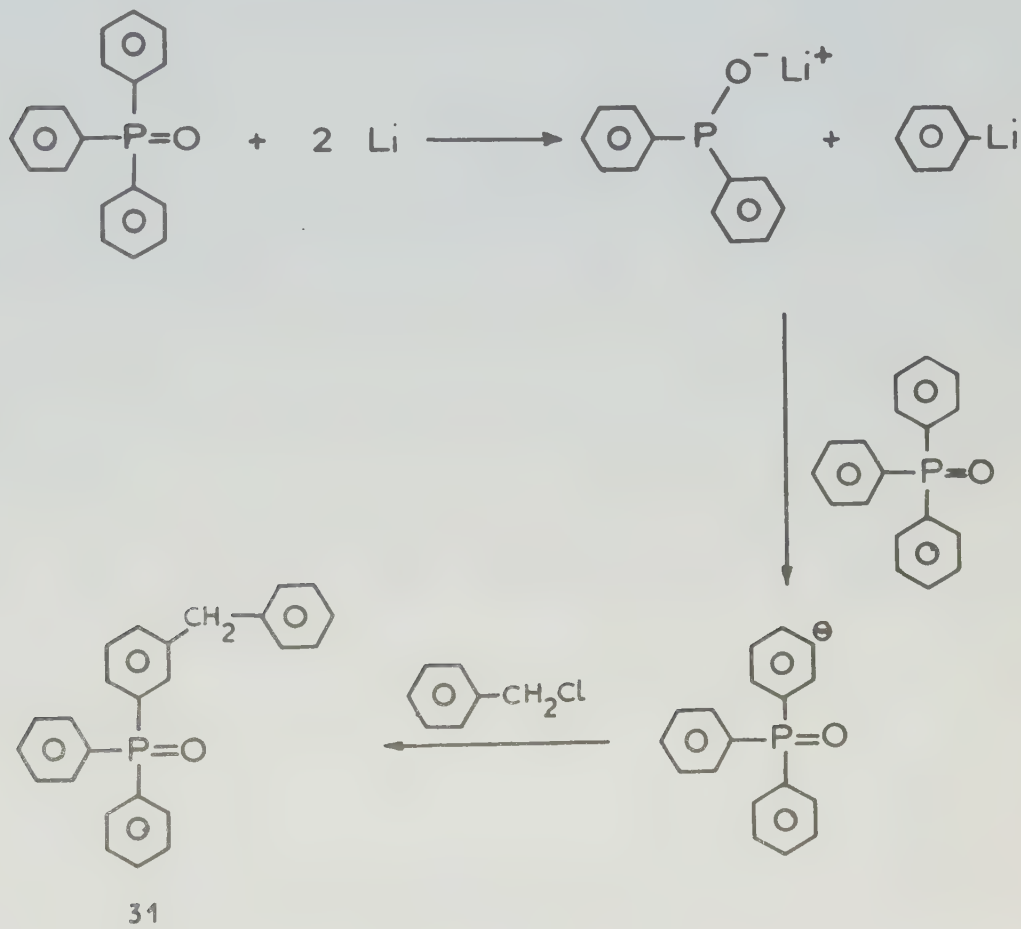
Les essais d'obtention de sels de tétraarylposphoniums à partir de l'oxyde ou du sulfure de triphénylphosphine ont donc échoué, comme ont échoué les tentatives de caractérisation de l'intermédiaire postulé, $\phi_4P-O^- Li^+$ 27.

III.2.2. Mise en évidence des produits de la réaction du phényllithium avec l'oxyde de triphénylphosphine.

Afin d'éclaircir la réaction de l'oxyde de triphénylphosphine avec le phényllithium, nous avons essayé de caractériser les produits anioniques de la réaction, par addition de benzophénone. Dans un essai où le rapport molaire entre les réactants était de 1/1, nous n'avons pas pu isoler de triphénylcarbinol, mais deux nouveaux produits correspondant à la monoaddition (56 %) 29 et à la diaddition (19 %) 30 de benzophénone à l'oxyde de triphénylphosphine :



Une telle métallation de l'oxyde de triphénylphosphine a déjà été observée par Hoffmann et Tesch⁶¹⁾ par action de deux moles de lithium (ou de potassium) sur une mole d'oxyde de triphénylphosphine. Les auteurs ont alors mis en évidence cette métallation sans toutefois l'attribuer à l'action du phényllithium, qui intervient sans doute comme intermédiaire⁶²⁾:



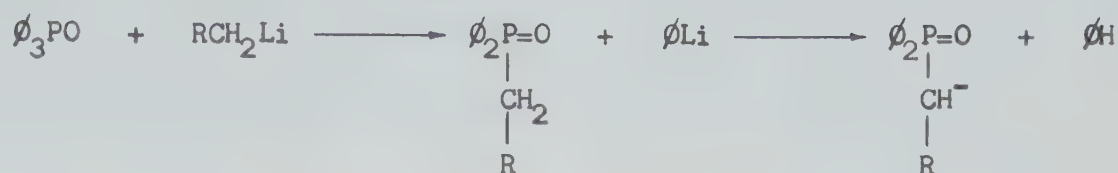
Hoffmann et Tesch indiquent la position méta pour la substitution du produit obtenu 31, ce qui correspond à l'orientation normale apportée par l'effet inductif + I du groupement $\text{P}=\text{O}$ (ce groupement ne fournit pas d'effet mésomère).

Les spectres infra-rouges de l'oxyde de diphenyl-(m-diphenyl-hydroxymethyl-)phenylphosphine 29 et de l'oxyde de phenyl-di-(m-diphenyl-hydroxymethyl-)phenylphosphine 30 permettent de montrer clairement que les substitutions se trouvent effectivement en position meta. Les spectres presentent en effet les bandes d'absorption caracteristiques à $1040-1030\text{ cm}^{-1}$ (doublet), 780 et 705 cm^{-1} d'une substitution meta. La comparaison des intensites relatives de ces bandes d'absorption, qui sont absentes du spectre de l'oxyde de triphenylphosphine lui-même, montre un accroissement de leur intensité par passage du produit de monoaddition 29 à celui de diaddition 30. Les autres bandes d'absorption qui sont caracteristiques pour une substitution meta, et qui sont de faible intensité dans le domaine de 1175 cm^{-1} à 1125 cm^{-1} et de 1100 cm^{-1} à 1070 cm^{-1} sont recouvertes d'une part par la bande d'absorption de la vibration P=O , qui par liaison hydrogene avec le groupe hydroxyle se trouve déplacee, avec un affaiblissement progressif de l'intensité, de 1190 cm^{-1} (normalement pour l'oxyde de triphenylphosphine) à 1165 cm^{-1} (produit de monoaddition 29) et à 1140 cm^{-1} (produit de diaddition 30), d'autre part par les bandes d'absorption à 1095 et 1075 cm^{-1} presentes dans le spectre de l'oxyde de triphenylphosphine lui-même.

Dans l'essai où le rapport molaire entre le phenyllithium et l'oxyde de triphenylphosphine était de $1/1$ nous avons isole 19% de produit de diaddition avec la benzophenone. Il était interessant d'essayer d'obtenir un produit de triaddition en utilisant un gros excès ($6/1$) de phenyllithium. Dans cette experience, après addition de benzophenone, il n'a été possible de mettre en évidence que du triphenylcarbinol et le produit de diaddition (obtenu de façon pratiquement quantitative); ni le produit de monoaddition, ni le produit de triaddition ne sont presents.

A côté de la metallation de l'oxyde de triphenylphosphine mise ainsi en évidence, il existait une deuxième possibilite de réaction, dans laquelle l'oxyde de triphenylphosphine fournirait un échange des groupes phenyle avec le phenyllithium.

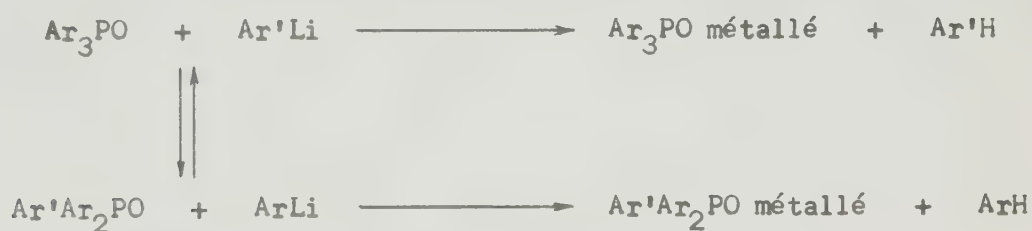
Il est en effet connu⁶³⁾ que l'oxyde de triphénylphosphine réagit avec les composés organoalcalins tels que RLi et RNa, suivant le processus :



Dans le cas de l'oxyde de triphénylphosphine et du phényllithium un échange des groupes phényle ne joue évidemment aucun rôle en ce qui concerne la nature des produits finaux de la réaction et ne pouvait être mis en évidence.

Afin de vérifier si l'échange des groupes aryles avait effectivement lieu, l'oxyde de phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine a été traité par le tolyllithium, dans l'éther à température ambiante. Il est possible de caractériser dans les produits de la réaction 27 % de naphthalène et 2 % de biphényle.

La réaction des oxydes de triarylphosphines avec les composés aryllithiens correspond donc au schéma général :

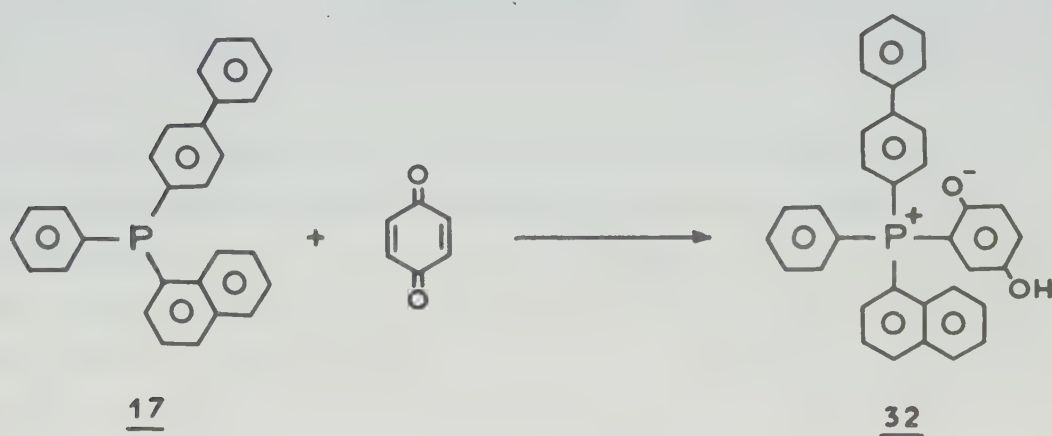


Par suite des processus de métallation et d'échange des groupes aryles, l'arylation de la phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine par l'intermédiaire de son oxyde mis en réaction avec le tolyllithium s'avère impossible.

Afin de mettre au point une méthode d'arylation de cette phosphine, nous nous sommes tournés vers une suite de réactions qui présente l'intérêt de s'effectuer à température ambiante : la méthode d'arylation "au produit d'addition de Schönberg".

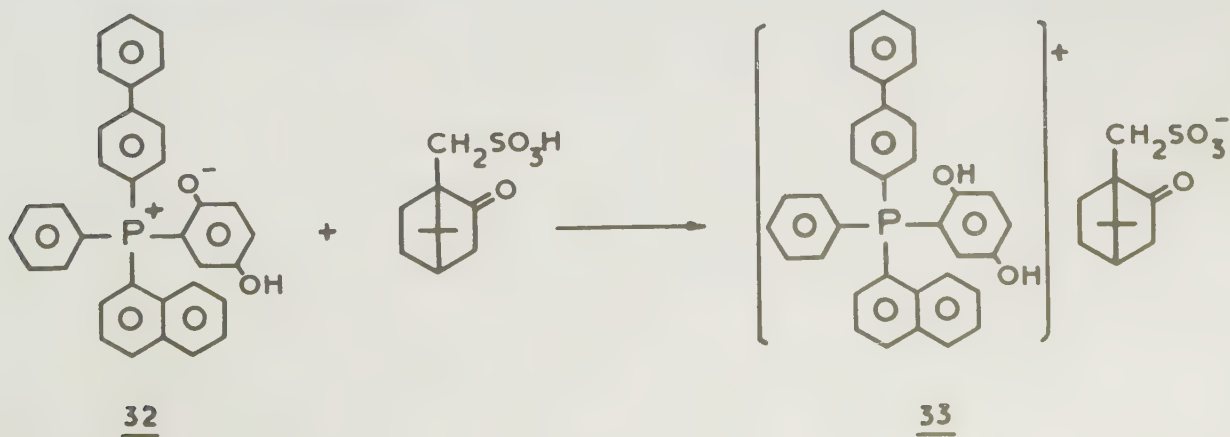
III.3. Méthode d'arylation "au produit d'addition de Schönberg".

Cette méthode consiste à passer par l'intermédiaire de la bétaine 32, formée à température ambiante par addition de la phényl-p-biphényl- α -naphtyl-phosphine 17 à la p-benzoquinone :

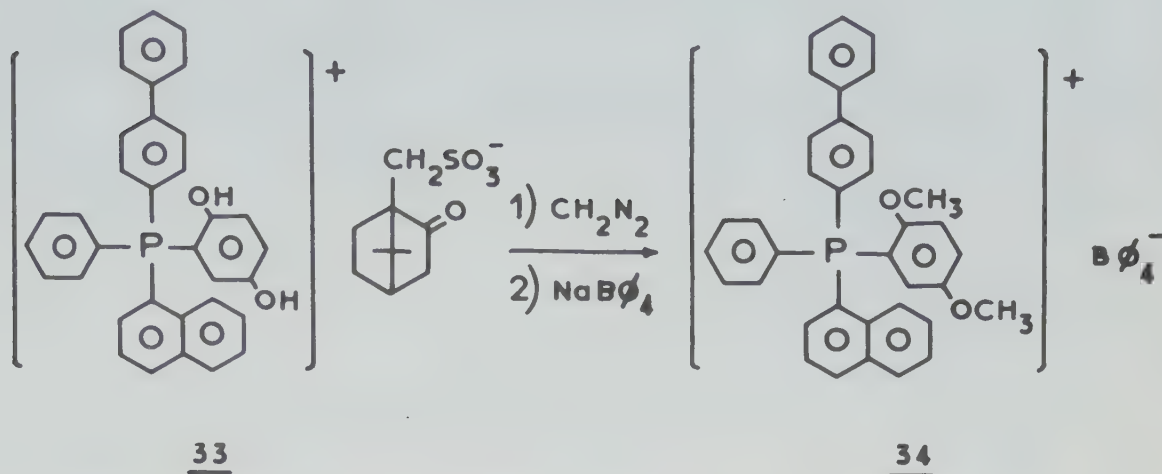


De tels produits d'addition ont déjà été mis en évidence par Davies et Walters⁶⁴⁾, ainsi que par Schönberg⁶⁵⁾. Leur structure a été assurée par Ramirez et Dershowits⁶⁶⁾, puis par Horner⁶⁷⁾.

Le schéma d'obtention du sel de tétraarylphosphonium désiré consiste d'abord en une protonation de la bétaine 32 par l'acide (+)camphosulfonique-10 :



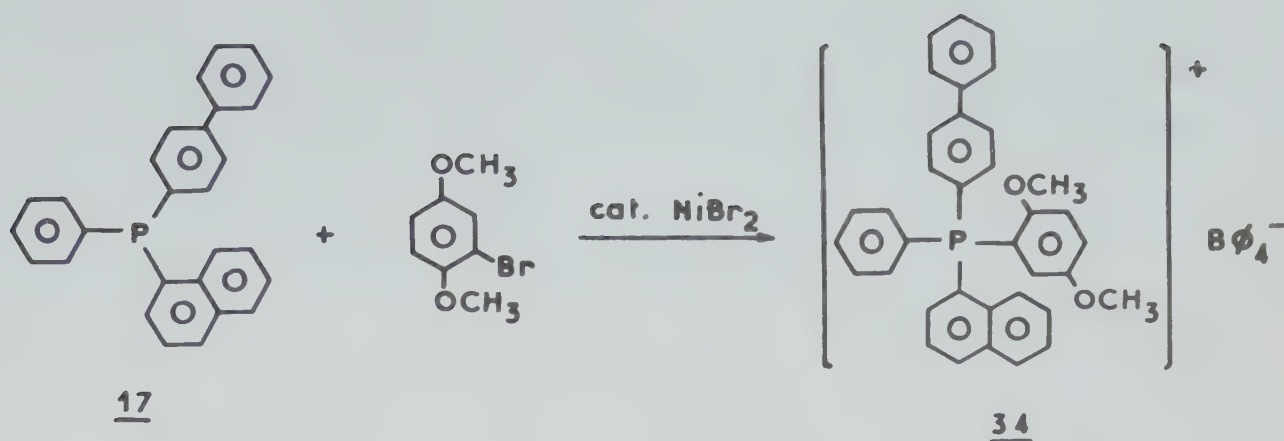
suivie d'une méthylation des groupes phénoliques du sel de phosphonium 33, à l'aide du diazométhane, et d'un échange des anions :



Par mélange à température ambiante de solutions benzéniques de la phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine et de la p-benzoquinone, il y a formation d'une solution de la bétaine 32, qui est traitée directement par une solution benzénique de l'acide (+)camphosulfonique-10, pour fournir, avec un rendement de 94,1 %, le (+)camphosulfonate-10 du phényl-p-biphénylyl-(dihydroxy-2,5-)phényl- α -naphtyl-phosphonium 33. Ce sel de phosphonium, traité par le diazométhane, permet d'obtenir 62,4 % du tétraphénylborate du phényl-p-biphénylyl-(diméthoxy-2,5-)phényl- α -naphtyl-phosphonium 34.

La structure des sels de phosphoniums 34 et 33 est assurée par analyse élémentaire, ainsi que par préparation pour le produit final 34 du produit de comparaison par la "méthode au bromure de nickel"*) :

*) La "méthode au bromure de nickel" fait l'objet du prochain chapitre (III.4.).



Les sels de phosphonium 34 préparés suivant la "méthode au produit d'addition de Schönberg" et celle "au bromure de nickel" ont le même point de fusion (le point de fusion mélangé ne présente pas de dépression) et les spectres I.R. des deux composés sont exactement superposables, ce qui confirme la structure du produit final, et, par voie de conséquence, celle des produits intermédiaires, 32 et 33.

Au cours de la mise au point de la "méthode au produit d'addition de Schönberg" à partir de la triarylphosphine 17 racémique, c'est dans un but précis que la bétaine 32 a été protonée par l'acide (+)camphosulfonique-10. L'emploi d'un acide optiquement actif, permettait d'essayer de dédoubler le sel de phosphonium 33, soit par recristallisations successives du mélange des sels diastéréoisomères, soit par la "méthode de la quantité moitié" analogue à celle utilisée pour l'obtention des énantiomères de la triarylphosphine 17.

Dans un premier essai la phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine racémique a été traitée par la quantité équimolaire de p-benzoquinone et d'acide (+)camphosulfonique-10. Cette réaction fournit 82,3 % du sel de phosphonium 33a pur, dont le pouvoir rotatoire est de :

$$\left| \alpha \right|_{436}^{20} = + 42,1^\circ$$

pour $c = 2,468 \text{ g/100 ml}$ dans le chlorure de méthylène.

Après 6 recristallisations dans $\text{MeOH/Et}_2\text{O}$, ce pouvoir rotatoire a peu changé. Il est de :

$$\left| \alpha \right|_{436}^{20} = + 41,7^\circ$$

pour $c = 2,149 \text{ g}/_{100 \text{ ml}}$ dans le chlorure de méthylène.

La méthylation de 33a par le diazométhane permet d'isoler 62,4 % du tétraphénylborate de phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphonium 34a, qui est optiquement inactif.

Les recristallisations successives n'ont donc pas permis de séparer les deux sels diastéréoisomères 33a.

Nous avons alors essayé de transposer ici la méthode d'obtention des triarylphosphines optiquement actives, et nous avons traité 10 m. moles de phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine par 5 m. moles d'acide (+)camphosulfonique-10 en présence de la même quantité de p-benzoquinone. On obtient alors 3,92 m. moles (rendement pur 78,4 %) du sel de phosphonium 33b, dont le pouvoir rotatoire est de :

$$\left| \alpha \right|_{436}^{20} = + 42,2^{\circ}$$

pour $c = 1,612 \text{ g}/_{100 \text{ ml}}$ dans le chlorure de méthylène.

La valeur de ce pouvoir rotatoire, comparée à celle du mélange des sels diastéréoisomères 33a obtenu dans l'essai précédent, ainsi que le fait que la triarylphosphine récupérée dans les eaux-mères du sel de phosphonium 33b est optiquement inactive, montre qu'il n'y a pas eu séparation des énantiomères. Effectivement, ce nouveau sel 33b fournit, après méthylation par le diazométhane, le composé 34b optiquement inactif.

Un dernier espoir, pour obtenir 34 optiquement actif, résidait dans l'emploi d'un des énantiomères de la triarylphosphine 17.

La (-)phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine, de pouvoir rotatoire:

$$\left| \alpha \right|_{436}^{20} = - 8,5^{\circ}$$

traitée par la benzoquinone puis par l'acide (+)camphosulfonique-10, fournit le (+)camphosulfonate-10 de phényl-p-biphénylyl-(dihydroxy-2,5-)phényl- α -naphtyl-phosphonium 33c, de pouvoir rotatoire :

$$\left| \alpha \right|_{436}^{20} = + 41,9^{\circ}$$

Ce pouvoir rotatoire, identique à ceux déjà obtenus avec la triarylphosphine racémique, semble indiquer qu'il y a eu racémisation lors de la formation de 33c. Effectivement, ce sel de phosphonium 33c, conduit, après méthylation, au sel de phosphonium 34c optiquement inactif.

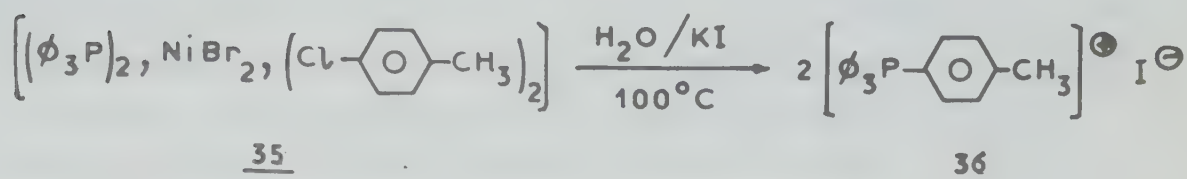
L'emploi de méthodes détournées d'arylation de la phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine, telles que la "méthode au produit d'addition de Schönberg" ou l'action d'un aryllithium sur l'oxyde de triarylphosphine, n'a donc pas permis d'obtenir un sel de tétraarylphosphonium optiquement actif.

Ces méthodes visaient à réaliser l'arylation à température ambiante, pour préserver l'activité optique des substances.

Pour parvenir à réaliser la synthèse d'un sel de tétraarylphosphonium optiquement actif il restait à chercher à modifier les conditions expérimentales d'une des méthodes d'arylation, qui, à priori, font intervenir des températures trop élevées: la méthode d'arylation "au bromure de nickel".

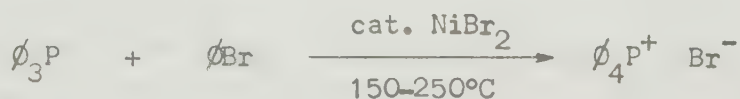
III.4. Méthode d'arylation "au bromure de nickel".

Cette méthode d'arylation a été décrite initialement par Wittig et Geissler⁶⁸⁾ pour la synthèse de l'iodure de triphényl-p-tolyl-phosphonium. Ces auteurs indiquent que par décomposition dans l'eau bouillante du complexe 35, préparé d'après Reppe et Schweckendiek⁶⁹⁾, ils obtiennent avec un rendement de 78 % le sel de phosphonium 36 :



Ces auteurs, intéressés uniquement par la préparation de divers penta-arylphosphoranes, n'ont pas étudié systématiquement cette nouvelle méthode de synthèse de sels de tétraarylphosphoniums.

Des auteurs japonais⁷⁰⁾ ont corroboré plus tard le résultat de Wittig et Geissler en décomposant par le méthanol le complexe $[(\phi_3P)_2, NiBr_2, (\phi Br)_2]$ pour obtenir le bromure de tétraphénylphosphonium. Ils ont alors étudié la réaction de plus près et constaté que la synthèse de tétraarylphosphoniums peut être effectuée en présence de quantités catalytiques de bromure de nickel⁷¹⁾ :



Horner⁷²⁾ a récemment repris ces résultats et varié systématiquement les conditions expérimentales de la réaction : nature du catalyseur, température de la réaction, nature du dérivé halogéné.

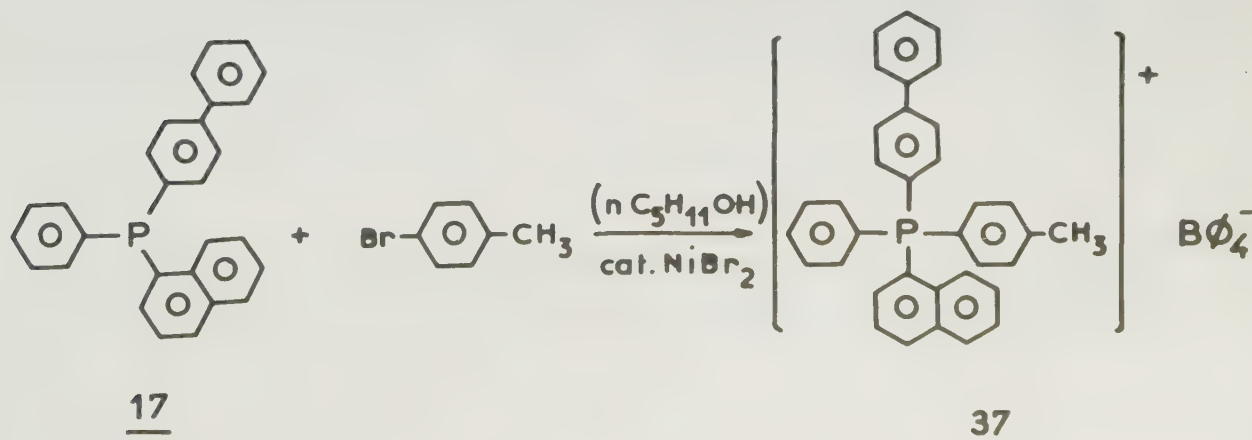
Les auteurs japonais aussi bien qu'Horner utilisent des températures qui semblent trop élevées (environ 200°C) pour permettre par cette voie l'arylation de la phényl-p-biphényl- α -naphtyl-phosphine optiquement active, sans qu'il y ait racémisation de celle-ci. Horner et Winkler⁴⁴⁾ ont en effet montré qu'à 130°C, les phosphines tertiaires sont en 3 à 5 heures racémisées à 50 %.

Nous avons donc entrepris de mettre au point des conditions expérimentales de la réaction, dans lesquelles, à priori, il serait possible d'effectuer l'arylation, sans que la racémisation soit trop importante. Le but des recherches décrites ci-dessous était d'abaisser suffisamment la température de la réaction sans que les rendements en pâtissent.

Des essais modèles ont été effectués avec la triphénylphosphine, qui est traitée par le bromobenzène en présence de quantités catalytiques de bromure de nickel anhydre dans différents solvants anhydres. Dans l'éthanol ($E = 78^{\circ}\text{C}$), le propanol ($E = 97^{\circ}\text{C}$) et l'acétonitrile ($E = 82^{\circ}\text{C}$) le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 20 heures. Il apparaît la coloration verte caractéristique du complexe triphénylphosphine-bromure de nickel, mais, après hydrolyse acide du mélange et traitement par le tétraphénylborate de sodium, il n'est pas possible d'isoler plus de 3 % du tétraphénylborate de tétraphénylphosphonium.

Par contre, lorsque la réaction est effectuée dans l'alcool n-amylique ($E = 138^{\circ}\text{C}$), à reflux, on isole 73 % de ce sel. Il s'avèrait alors nécessaire de réaliser dans cet alcool l'arylation de la triphénylphosphine avec différents bromoaryles, afin de s'assurer de la généralité de la réaction. Il a été possible d'isoler avec le p-bromotoluène 83 % et le β -bromonaphtalène 85 % des sels de phosphoniums correspondants. Les sels de phosphoniums ainsi préparés ont été identifiés par analyse élémentaire, point de fusion mélangé avec des échantillons authentiques, et spectrographie infra-rouge.

Nous avons alors mis la phényl-p-biphényl- α -naphtyl-phosphine 17 en réaction avec le p-bromotoluène dans l'alcool n-amylique à reflux pendant 20 heures, et isolé le tétraphénylborate de phényl-p-tolyl-p-biphényl- α -naphtyl-phosphonium 37 avec un rendement de 92 % :



Afin d'effectuer la réaction avec la phosphine optiquement active, il s'avèrait utile de vérifier dans quelle mesure le rendement de la réaction dépendait du temps de réaction. L'arylation de la phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine 17 par le p-bromotoluène a donc été étudiée en fonction du temps de reflux de l'alcool n-amylique. Les résultats sont résumés dans le tableau V ci-dessous, et montrent une forte dépendance entre le temps de réaction et le rendement en sel de phosphonium 37.

Tableau V. Etude du rendement en fonction du temps de réaction.

Temps de réaction	3 h	8 h	12 h	20 h
% Ar ₃ P récupéré	52	36,6	22,5	3,5
% Ar ₄ P ⁺ isolé	29,2	51,4	75,1	92,0

En choisissant en définitive d'effectuer l'arylation de la triarylphosphine 17 optiquement active à 138°C pendant 12 heures, il paraissait donc possible d'obtenir le sel de tétraarylphosphonium 37 optiquement actif, avec un rendement satisfaisant.

A partir de la phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine 17, de pouvoir rotatoire :

$$\left| \alpha \right|_{436}^{20} = - 8,5^{\circ}$$

on obtient ainsi le tétraphénylborate de (-)phényl-p-tolyl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphonium 37 optiquement actif, de pouvoir rotatoire :

$$\left| \alpha \right|_{436}^{20} = - 1,25^{\circ} \quad \text{soit} \quad \left| M \right|_{436}^{20} = - 10,0^{\circ}$$

Ce sel de tétraarylphosphonium 37 optiquement actif présente un pouvoir rotatoire relativement faible à cause de l'effet "diluant" de

l'anion tétraphénylborate, qui diminue de moitié la rotation apparente de l'ion phényl-p-tolyl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphonium.

En réalité le pouvoir rotatoire du sel de phosphonium 37 est suffisant pour les recherches envisagées, en particulier la synthèse et l'étude de structure d'un pentaarylphosphorane optiquement actif, dans lequel l'anion du sel de phosphonium de départ aura disparu.

Le tétraphénylborate de (-)phényl-p-tolyl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphonium 37 répond donc bien au but recherché dans cette thèse : la synthèse d'un sel de tétraarylphosphonium optiquement actif.

CONCLUSION

Le travail entrepris dans cette thèse visait à apporter une contribution à l'étude stéréochimique des sels de phosphoniums.

Dans la première partie, il n'a pas été possible d'isoler un complexe-ate, dont l'existence aurait permis de confirmer le mécanisme avancé par Wittig pour la décomposition des sels de phosphoniums par les ions hydroxydes ou alcoxydes. Nous avons pu montrer que cela réside dans la difficulté de choix d'un ion alcoxyde approprié à ce dessein: une base trop forte, telle que l'ion t.butylate, fournit en effet un ylure à partir des sels d'alkylphosphoniums; tandis qu'une base trop faible, telle que l'ion β -naphtolate, ne réagit pas.

La deuxième partie constituait l'essentiel de notre travail, car la synthèse d'un sel de tétraarylphosphonium optiquement actif, qui y est décrite, ouvre de nouveaux domaines à l'étude stéréochimique des sels de phosphoniums. En effet, certaines réactions (la synthèse d'un pentaarylphosphorane en particulier) ne peuvent être réalisées qu'avec un sel de tétraarylphosphonium. Un tel composé optiquement actif n'avait pas encore été décrit dans la littérature.

La synthèse du tétraphénylborate de (-)phényl-p-tolyl-p-biphényl- α -naphtyl-phosphonium constitue donc un apport intéressant à la stéréochimie des sels de phosphoniums.

Mais les recherches entreprises pour parvenir à la synthèse de ce composé nous ont permis, en outre, d'obtenir d'autres résultats:

- La mise au point d'une nouvelle méthode de dédoublement des triarylphosphines chirales en antipodes optiques, qui permet d'obtenir simultanément les deux énantiomères en une seule réaction.
- L'éclaircissement de la réaction des oxydes de triarylphosphines avec les aryllithiens, avec la mise en évidence d'un phénomène de métamétallation sur les groupes phényles, accompagné d'un échange des groupes aryles.
- Et enfin, une nouvelle preuve de la structure des produits d'addition de Schönberg.

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

[illegible]

11

GENERALITES

—:—:—:—:—:—

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le "Mikroanalytisches Laboratorium Ilse Beetz" (Kronach/Oberfranken).

Les points de fusion ont été pris en capillaire à l'aide de l'appareil du Dr. Tottoli de la firme W. Büchi (Flawil/Suisse) et sont corrigés jusqu'à 300°C.

Les spectres infra-rouges des produits purs, en pastille dans le bromure de potassium, ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 221.

Les mesures polarimétriques ont été effectuées à l'aide d'un polarimètre Carl Zeiss 0,005° pour la première partie, et d'un polarimètre Perkin-Elmer 141 pour la deuxième partie.

Les manipulations de substances sensibles à l'humidité ou à l'air ont été réalisées sous atmosphère d'azote très pur⁷³).

—:—:—:—:—:—

I.1. Réaction du t-butylate de potassium sur l'iodure de méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium.

I.1.1. Préparation de l'iodure de méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium racémique.

a) Préparation d'après Mc Ewen⁴⁾.

Trois essais différents ont été effectués pour préparer l'éthyl-benzyl-phényl-phosphine suivant cette méthode.

Le rendement moyen de ces essais est de 15 %. L'éthyl-benzyl-phényl-phosphine ($E = 141-2^{\circ}\text{C}/_2$) y est obtenue à côté de quantités importantes (environ 30 %) de diéthyl-phényl-phosphine ($E = 80-85^{\circ}\text{C}/_2$) et d'oxyde de dibenzylphénylphosphine (40 à 50 %) ($F = 173-4^{\circ}\text{C}$).

Par action dans l'éther anhydre de l'iodure de méthyle sur l'éthyl-benzyl-phényl-phosphine on obtient 80 à 90 % d'iodure de méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium pur. Le sel de phosphonium ainsi préparé a un point de fusion de $167,5 - 168,5^{\circ}\text{C}$, après recristallisation dans le méthanol.

Analyse élémentaire :

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{PI}$	Calculé	C 51,91	H 5,45	P 8,37	I 34,28
M = 370,22	Trouvé	C 52,16	H 5,50	P 8,55	I 34,03

b) Préparation d'après Bailey²²⁾.

La dibenzyl-phényl-phosphine a été préparée avec un rendement pur de 76 % d'après Mann⁷⁴⁾. Après recristallisations dans l'éthanol sous azote elle présente un point de fusion de $F = 70-1^{\circ}\text{C}$.

L'iodure de méthyl-dibenzyl-phényl-phosphonium brut ($F = 205-7^{\circ}\text{C}$, Rdt brut 89 %) est obtenu par action de l'iodure de méthyle sur la dibenzyl-phényl-phosphine dans l'éther anhydre.

Après recristallisation dans un mélange eau-éthanol, le rendement pur est de 76,3 % et le point de fusion 206-7°C.

Analyse élémentaire :

$C_{21}H_{22}PI$	Calculé	C 58,35	H 5,13	P 7,17	I 29,36
M = 432,2	Trouvé	C 57,96	H 5,00	P 7,33	I 29,40

L'iodure de méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium est obtenu à partir de l'iodure de méthyl-dibenzyl-phényl-phosphonium d'après Bailey²²⁾ avec un rendement brut de 77,2 % et pur de 72 %. Après recristallisation dans l'eau, le point de fusion est F = 167,5 - 168,5° (le point de fusion mélangé avec un échantillon analytiquement pur provenant de la méthode de Mc Ewen a lieu sans dépression).

I.1.2. Réaction avec le t.butylate de potassium.

Plusieurs essais ont été effectués, dans lesquels le mélange réactionnel a été soumis à l'hydrolyse acide, à l'addition de fluorène et à l'oxydation par l'air. Pour chacun de ces essais le mélange réactionnel est obtenu de la manière suivante : On ajoute sous azote et avec agitation 1,85 g (5 m.moles) d'iodure de méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium à une suspension dans 50 ml d'éther anhydre de 1,12 g (10 m.moles) de t.butylate de potassium, purifié par double sublimation²¹⁾. Lors de l'addition du sel de phosphonium, l'éther prend rapidement une coloration rouge-orangé stable, tandis qu'il reste en suspension un précipité jaunâtre. Au bout de 20 heures d'agitation à température ambiante, le mélange réactionnel est filtré sous azote sur fritté. Le précipité blanc est lavé sur le filtre avec de l'éther anhydre et s'avère, après hydrolyse acide sous azote, n'être que du t.butylate de potassium. La solution étherée rouge-orangé est traitée ainsi :

a) hydrolyse acide

La solution étherée est hydrolysée par addition à une solution de 1,83 g (11 m.moles) d'iodure de potassium dans 20 ml d'acide chloridrique 1 N, placée dans un tube de Schlenk sous azote et refroidie à 0°C.

La coloration disparaît immédiatement et il se forme un précipité blanchâtre que l'on filtre. On recueille ainsi 1,65 g (4,46 m.moles, Rdt brut 89,2 %) d'iodure de méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium ($F = 161-3^{\circ}\text{C}$). Après recristallisation dans l'eau, on obtient 1,43 g (3,86 m.moles, Rdt pur 77,2 %) de sel de phosphonium pur ($F = 166-7^{\circ}\text{C}$) (le point de fusion mélangé avec un échantillon authentique ne présente pas de dépression).

b) addition de fluorénone

A la solution étherée rouge-orangé, on ajoute 0,90 g (5 m. moles) de fluorénone en solution dans 20 ml d'éther anhydre. Il y a presque aussitôt apparition d'une coloration brun-violet, dont l'intensité croît. On laisse agiter 40 heures à température ambiante. Après ce temps, la solution violette est reprise par 200 ml d'éthanol. On obtient ainsi une solution homogène jaunâtre. Les solvants sont chassés et le résidu, partiellement cristallin, est repris par 5 ml d'éthanol puis filtré. On recueille ainsi 0,85 g (3,35 m.moles; Rdt brut 67,1 %) de cristaux jaunâtres ($F = 68-72^{\circ}\text{C}$). Après deux recristallisations dans l'éthanol, on obtient 0,61 g (2,40 m.moles, Rdt pur 48 %) de benzalfluorène pur ($F = 75-6^{\circ}\text{C}$) (le point de fusion mélangé avec un échantillon de référence ne présente pas de dépression). Après avoir chassé l'éthanol, le filtrat éthanolique fournit 0,70 g d'une huile, dont le spectre I.R. présente la bande d'absorption caractéristique de la vibration de valence $\text{P}=\text{O}$. Après distillation à $105-110^{\circ}\text{C}/0,15$, on obtient 0,52 g (3,71 m.moles, Rdt pur 74,3 %) de l'oxyde de méthyl-éthyl-phényl-phosphine solide ($F = 49-51^{\circ}\text{C}$).

c) oxydation par l'air

On fait circuler simultanément au bulle à bulle un courant d'air, séché sur P_2O_5 , et un courant d'azote dans la solution étherée rouge-orangé, jusqu'à ce que celle-ci ne présente qu'une faible coloration jaune. On laisse alors agiter trois heures supplémentaires à température ambiante sous azote (le courant d'air est arrêté). Le mélange réactionnel est ensuite repris par 50 ml de méthanol. Les solvants sont chassés. On obtient ainsi un résidu partiellement cristallin, qui, après filtration, fournit 0,41 g (2,27 m.moles, Rdt brut 45,4 %) de cristaux jaunâtres ($F = 119-120^{\circ}\text{C}$).

Après recristallisation dans le méthanol, on isole 0,28 g (1,56 m.moles, Rdt pur 31,2 %) de trans-stilbène ($F = 122,5^{\circ}\text{C}$) (le point de fusion mélangé avec un échantillon authentique se situe à 123°C), dont les spectres I.R. et U.V. sont identiques à ceux d'un échantillon de référence.

Le filtrat est distillé et fournit 0,67 g (4,0 m.moles, Rdt pur 80 % d'oxyde de méthyl-éthyl-phényl-phosphine ($E = 100-110^{\circ}/_{0,15}$) ($F = 48-50^{\circ}\text{C}$)).

I.2. Réaction du β -naphtolate de sodium sur l'iodure de (+)méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium.

I.2.1. Réaction du β -naphtolate de sodium avec le sel racémique

a) Préparation du β -naphtolate de sodium pur.

Elle est effectuée d'après Tijmstra et Eggink²⁴⁾, par action directe, sous azote et dans 150 ml de toluène anhydre, de 1,56 g (0,068 atg.) de sodium sur 10 g (69,4 m.moles) de β -naphtol fraîchement recristallisé. On obtient ainsi le β -naphtolate de sodium légèrement verdâtre, séché à 50°C sous vide pendant 48 heures et conservé dans un tube de Schlenk sous azote. Le dosage acidimétrique par retour indique un degré de pureté de 99,2 %.

b) Réaction avec le sel de phosphonium racémique.

La réaction est effectuée sous azote. 0,96 g (5,76 m.moles) de β -naphtolate de sodium sont placés en suspension dans 20 ml d'éther anhydre. A cette suspension on ajoute 1,07 g (2,88 m.moles) d'iodure de méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium solide. Il n'y a pas de modification apparente du mélange réactionnel. Après une heure d'agitation à température ambiante, on hydrolyse par 10 ml d'acide chlorhydrique 1 N. Il y a formation de deux couches jaunâtres et, à l'interface, d'un précipité blanchâtre.

Le précipité est filtré. On recueille ainsi 0,90 g (2,08 m.moles, Rdt brut 72,2 %) de cristaux (F = 162-3°C). Après recristallisation dans le méthanol, on obtient 0,72 g (1,67 m.moles; Rdt pur 58,0 %) d'iodure de méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium (F = 166,5-7,5°C) (le point de fusion mélangé avec un échantillon pur est de 166-7°C).

Le filtrat est constitué d'une couche aqueuse et d'une couche organique. La couche aqueuse, décantée, est extraite trois fois à l'éther. La couche étherée est lavée avec de l'eau puis séchée sur sulfate de sodium et concentrée à sec. Elle fournit 0,74 g (5,14 m.moles, Rdt brut 89,2 %) d'un précipité rosé de β -naphtol (F = 116-7°C) (point de fusion mélangé 117-8°C). La couche aqueuse est concentrée à sec. Elle fournit 0,40 g d'un résidu légèrement jaunâtre (F $\geq$ 300°C), consistant en sels minéraux.

La même réaction, effectuée avec un temps d'agitation de 40 heures, fournit 77,3 % de l'iodure de méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium pur.

I.2.2. Préparation de l'iodure de (+)méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium.

Le dédoublement de l'iodure de méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium racémique en ses antipodes optiques est réalisé d'après Mc Ewen⁴⁾.

Le (-)dibenzoyltartrate acide d'argent est préparé d'après Maerker⁷⁵⁾ avec un rendement de 52,1 %. Ce réactif, mis en présence de l'iodure de méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium dans le méthanol, fournit 78,7 % du (-)dibenzoyltartrate acide du méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium. Ce composé, recristallisé dans le n-propanol anhydre, présente, après 10 recristallisation, un point de fusion $F = 141-2^{\circ}C$ et un pouvoir rotatoire de :

$$\left| \alpha \right|_{578}^{24} = - 60^{\circ} \pm 2^{\circ}$$

pour $c = 1,925 \text{ g}/100 \text{ ml}$ dans le méthanol.

Analyse élémentaire :

$C_{34}H_{33}PO_8$	Calculé	C 68,00	H 5,54	P 5,17
	Trouvé	C 68,03	H 5,79	P 5,00

La régénération de l'iodure de (+)méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium , par action de l'iodure d'ammonium sur le (-)dibenzoyltartrate acide du phosphonium, fournit 83,7 % d'iodure du (+)phosphonium brut, et, après recristallisation dans le méthanol, 62,8 % pur ($F = 166,5-7,5^{\circ}C$) de pouvoir rotatoire :

$$\left| \alpha \right|_{578}^{24} = + 23,1^{\circ}$$

pour $c = 2,285 \text{ g}/100 \text{ ml}$ dans le méthanol.

I.2.3. Réaction du β -naphtolate de sodium avec l'iodure de (+)méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium.

La réaction est effectuée sous azote.

0,28 g (17 m.moles) de β -naphtolate de sodium sont placés en suspension dans 20 ml d'éther anhydre. A cette suspension on ajoute 0,31 g (8,5 m.moles) d'iodure de (+)méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium décrit ci-dessus.

La réaction dure deux heures. Au bout de ce temps le mélange réactionnel est traité comme en I.2.1.

On recueille ainsi 62,1 % d'iodure de méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium (F = 165-6°C) de pouvoir rotatoire :

$$\left| \alpha \right|_{578}^{24} = + 23,1^{\circ}$$

pour ce = 1,68 g/100 ml dans le méthanol.

II. 1. Préparation de la phényl-p-biphényl- α -naphtyl-phosphine.

II.1.1 Préparation de la phényl- α -naphtyl-chlorophosphine.

On prépare une solution de 0,25 mole de bromure d' α -naphtylzinc en ajoutant 68,2 g (0,5 mole) de chlorure de zinc anhydre[‡]), dissout dans 400 ml d'éther anhydre, à une solution du bromure d' α -naphtylmagnésium, préparée à partir de 51,8 g (0,25 mole) de bromure d' α -naphtyle et de 6,1 g (0,25 atg.) de magnésium, le tout dans 300 ml d'éther anhydre. Il se forme alors un précipité volumineux gris-jaune.

A une solution du bromure d' α -naphtylzinc ainsi préparée on ajoute rapidement, en refroidissant avec de la glace et en agitant fortement, une solution de 89 g (0,5 mole) de phényl-dichlorophosphine dans 100 ml d'éther anhydre. On agite encore une demi-heure à 0°C et, pour finir, 18 heures à température ambiante. Après avoir filtré et lavé le précipité avec 500 ml d'éther anhydre, on réunit les éthers et on chasse le solvant. On recueille une huile très trouble, que l'on reprend par 1 l. d'éther de pétrole anhydre (40-60). Il se forme alors un précipité jaunâtre de sels minéraux, que l'on filtre sur coton de verre. Le filtrat est concentré. On obtient ainsi 132,4 g d'une huile jaune claire, que l'on fractionne sous vide poussé (10^{-3} mm Hg). On recueille :

40,2 g d'un liquide incolore (E = 42-45°C), qui correspondent à 0,22 mole (45 %) de la phényl-dichlorophosphine initiale; 6,3 g d'une tête de distillation (E = 170-9°C); 43,1 g d'une huile jaune visqueuse (E = 179-183°C), qui correspondent à 0,16 mole (62 %) de phényl- α -naphtyl-chlorophosphine brute.

La phényl- α -naphtyl-chlorophosphine est à nouveau fractionnée et on obtient 35,1 g (0,13 mole, Rdt pur 52 %) (E = 180-3°C sous 0,001 mm Hg).
détermination de chlore d'après Volhard :

515 mg de substance fournissent 66,4 mg d'ions chlorure.

Calculé 13,1 % Trouvé 12,9 %

dérivé caractéristique

Un prélèvement de phényl- α -naphtyl-chlorophosphine est porté à reflux 1 heure avec une solution alcaline de H_2O_2 . Par acidification

‡) Le chlorure de zinc anhydre commercial est séché, sous vide et en présence de P_2O_5 , jusqu'à poids constant.

de la solution claire on récupère les cristaux incolores ($F = 185-7^{\circ}\text{C}$) de l'acide phényl- α -naphtyl-phosphinique (Rdt pratiquement quantitatif). Le point de fusion reste constant par recristallisation dans l'eau-alcool et correspond à celui indiqué dans la littérature⁷⁶⁾.

Analyse élémentaire :

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{P}$	Calculé	P 11,55
--	---------	---------

M = 268,25	Trouvé	P 11,54
------------	--------	---------

II.1.2. Préparation de la phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine

On met 15,6 g (67 m.moles) de p-bromobiphényle par la quantité équivalente de n-butyllithium⁷⁷⁾ dans une quantité totale de 150 ml d'éther anhydre.

A la solution de p-biphényllithium ainsi préparée⁷⁸⁾ on ajoute goutte à goutte, à -20°C et avec agitation, une solution de 16,8 g (62 m.moles) de phényl- α -naphtyl-chlorophosphine dans 500 ml d'éther anhydre. Il commence bientôt à se former un précipité cristallin, qui devient de plus en plus important au cours de l'addition jusqu'à la fin de celle-ci. On agite encore trois heures à température ambiante après la fin de l'addition ; on ajoute ensuite 60 ml de méthanol et on filtre.

Après avoir lavé le précipité avec de l'éther, on récupère 23,2 g (60 m.moles, Rdt brut 96 %) de phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine brute ($F = 190-2^{\circ}\text{C}$).

10 g de ce produit brut sont recristallisés dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$.

On obtient 9,55 g (Rdt pur 92 %) de produit pur ($F = 192,5-193,5^{\circ}\text{C}$).

Analyse élémentaire :

$\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{P}$	Calculé	C 86,57	H 5,45
--------------------------------------	---------	---------	--------

M = 388,4	Trouvé	C 86,42	H 5,29
-----------	--------	---------	--------

préparation de l'oxyde de phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine

3,88 g (10 m.moles) de phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine sont placés en suspension dans 200 ml d'acétone. On ajoute à cette suspension 5 ml d'eau oxygénée à 30 % dans 20 ml d'acétone et on porte trois heures à reflux. Le précipité cristallin est filtré et le filtrat

concentré[⊗]). On obtient ainsi 3,47 g (8,59 m.moles, Rdt brut 85,9 %) d'oxyde de triarylphosphine (F = 245-6°C). On recristallise dans CH₂Cl₂/MeOH et on obtient 2,78 g (6,86 m.moles, Rdt pur 68,6 %) d'oxyde de phényl-p-biphénylyl-α-naphtyl-phosphine pure (F = 247-8°C).

Analyse élémentaire :

C ₂₈ H ₂₁ PO	Calculé	C 83,15	H 5,24	P 7,66
M = 404,4	Trouvé	C 83,19	H 5,16	P 7,53

Préparation de l'iodométhylate de la phényl-p-biphénylyl-α-naphtyl-phosphine.

1,00 g (2,58 m.moles) de triarylphosphine est dissout dans 150 ml de benzène. On ajoute à cette solution 5 ml d'iodure de méthyle et on laisse cristalliser. Au bout de 12 heures, on isole les cristaux formés et on les recristallise dans H₂O/EtOH. On obtient ainsi 0,85 g (1,61 m.moles, Rdt pur 62,4 %) de cristaux jaune canari (F = 158-9°C).

Analyse élémentaire :

C ₂₉ H ₂₄ IP	Calculé	P 5,84	I 23,93
M = 530,4	Trouvé	P 5,84	I 23,78

⊗) On a opéré de façon analogue, par ailleurs, pour l'oxydation de la phényl-di-(m-bromophényl-)phosphine, et il s'est produit une violente explosion lors de la concentration du filtrat.

II.2. Dédoublément de la phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine en ses antipodes optiques.

II.2.1. Méthode de dédoublément.

a) préparation du (+)camphosulfonate-10 de l'hydroxyméthyl-phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphonium.

On prépare sous azote une solution de 3,88 g (10 m.moles) de phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine dans 400 ml de benzène anhydre.

A cette solution on ajoute 0,20 g (6,7 m.moles) de paraformaldéhyde, qui reste en suspension.

On ajoute enfin, avec agitation magnétique, une solution tiède de 1,25 g (5 m.moles) du monohydrate de l'acide (+)camphosulfonique-10 dans le benzène anhydre (il s'agit d'une solution à 1 % préparée en portant à reflux avec un appareil de Dean Stark, pendant deux heures).

Après l'addition de la solution d'acide camphosulfonique, on agite encore 5 à 10 mn, puis on laisse reposer à température ambiante. Le (+)camphosulfonate-10 de l'hydroxyméthyl-phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphonium fournit des cristaux très bien formés au bout d'un temps plus ou moins long. Normalement, au bout de 3 à 4 jours de repos la réaction est terminée et on peut filtrer le précipité cristallin^{*)}, qui est lavé sur le filtre avec deux portions de 50 ml de benzène, puis 50 ml d'éther.

Au cours de différents essais il a été possible d'obtenir en moyenne 2,9 g (4,46 m.moles, Rdt brut 89,2 %) de produit brut (F = 106-7°C avec décomposition).

*) Si au bout de 15 à 20 heures il n'y a pas de cristallisation, il est indiqué de chasser 50 à 100 ml de benzène. Si, par contre l'acide camphosulfonique cristallise aussitôt après son addition il convient de tiédir le mélange et d'ajouter du benzène.

Ce produit est recristallisé dans un mélange benzène-chlorure de méthylène (la cristallisation ayant lieu dans une atmosphère d'éther de pétrole). On obtient ainsi 2,5 g (3,84 m.moles, Rdt pur 76,8 %) du (+)camphosulfonate-10 de l'hydroxyméthyl-phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphonium (F = 111-2°C avec décomposition), de pouvoir rotatoire :

$$\left| \alpha \right|_{436}^{20} = + 49,7^{\circ} \pm 0,7^{\circ}$$

$$\left| \alpha \right|_{546}^{20} = + 22,5^{\circ} \pm 0,3^{\circ}$$

$$\left| \alpha \right|_{578}^{20} = + 18,8^{\circ} \pm 0,2^{\circ}$$

pour c = 3,05 g/100 ml dans le chlorure de méthylène.

Plusieurs résultats indiquent que ce composé renferme une molécule de benzène de cristallisation :

D'une part, l'analyse élémentaire, calculée avec 1 mole de benzène :

$C_{45}H_{45}O_5PS$	Calculé	C 74,18	H 6,18	P 4,25	S 4,40
---------------------	---------	---------	--------	--------	--------

M = 728,51	Trouvé	C 73,98	H 5,92	P 4,38	S 4,65
------------	--------	---------	--------	--------	--------

D'autre part, la recristallisation de ce composé dans un mélange CH_2Cl_2/Et_2O élève le point de fusion à 163-165,5°C, et le pouvoir rotatoire à :

$$\left| \alpha \right|_{436}^{20} = + 55,4^{\circ} \pm 0,7^{\circ}$$

En outre, en comparant les pouvoirs rotatoires moléculaires des deux produits, de point de fusion respectif 111-2°C et 163-5,5°C, on observe que, pour le produit de F = 111-2°C :

$$\left| M \right|_{436}^{20} = + 362,1^{\circ}$$

(calculé pour $C_{45}H_{45}O_5PS$, soit M = 728,51),

et que, pour le produit de F = 163-5,5°C :

$$\left| M \right|_{436}^{20} = + 360,4^{\circ}$$

(calculé pour $C_{39}H_{39}O_5PS$, soit $M = 650,51$).

b) obtention de la (+)phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine.

On introduit dans un ballon sous azote 21 ml (0,42 g, 4,2 m.moles) d'une solution à 2 % de triéthylamine dans le benzène anhydre. On ajoute 2,5 g (3,84 m.moles) du (+)camphosulfonate-10 de l'hydroxyméthyl-phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphonium en solution dans 50 ml de CH_2Cl_2 anhydre. On agite 10 mn à température ambiante. Puis on extrait trois fois la solution par 30 ml d'eau. La phase organique est alors séchée sur Na_2SO_4 , avant d'être concentrée à sec sous vide.

Le résidu est ensuite recristallisé dans $CH_2Cl_2/MeOH$.

On obtient ainsi 1,30 g (3,36 m.moles, Rdt pur 83,8 %) de (+)phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine ($F = 193,5-194^\circ C$), dont le pouvoir rotatoire est :

$$\left| \alpha \right|_{436}^{20} = + 9,7^\circ$$

$$\left| \alpha \right|_{546}^{20} = + 3,8^\circ$$

$$\left| \alpha \right|_{578}^{20} = + 3,0^\circ$$

pour $c = 2,45 \text{ g}/100 \text{ ml}$ dans CH_2Cl_2 .

c) obtention de la (-)phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine.

La solution benzénique, de laquelle le (+)camphosulfonate-10 de l'hydroxyméthyl-phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphonium a cristallisé, est concentrée à sec sous vide. Le résidu est repris par 30 ml de CH_2Cl_2 et traité par 2,7 ml (0,05 g, 0,5 m.moles) d'une solution à 2 % de triéthylamine dans le benzène anhydre. On agite 10 mn à température ambiante. Puis on extrait trois fois la solution par 20 ml d'eau. La phase organique est alors séchée sur Na_2SO_4 , avant d'être concentrée à sec sous vide.

Le résidu est ensuite recristallisé dans $CH_2Cl_2/MeOH$.

On obtient ainsi 1,71 g (4,41 m.moles, Rdt pur 88,2 %) de (-)phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine (F = 193-193,5°C), dont le pouvoir rotatoire est :

$$\left| \alpha \right|_{436}^{20} = - 8,5^{\circ}$$

$$\left| \alpha \right|_{546}^{20} = - 3,4^{\circ}$$

$$\left| \alpha \right|_{578}^{20} = - 2,9^{\circ}$$

pour c = 2,12 g/100 ml dans CH₂Cl₂.

II.2.2. Etude de la méthode de dédoublement.

a) (+)~~camphosulfonate-10~~ du (+)~~hydroxyméthyl-phényl-p-biphénylyl- α -~~
~~naphtyl-phosphonium.~~

On prépare dans un ballon sous azote une solution de 3,88 g (10 m.moles) de phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine dans 400 ml de benzène anhydre. A cette solution on ajoute 0,40 g (13,4 m.moles) de paraformaldéhyde, qui reste en suspension. On ajoute, enfin, une solution tiède de 2,50 g (10 m.moles) du monohydrate de l'acide (+) camphosulfonique-10 dans le benzène anhydre (il s'agit d'une solution à 1 % préparée en portant à reflux avec un appareil de Dean Stark, pendant 2 heures).

Après l'addition de la solution d'acide camphosulfonique, on agite encore 5 à 10 minutes, puis on laisse reposer à température ambiante.

Après plusieurs jours, il précipite 5,10 g du (+)camphosulfonate-10 brut (F = 111-2°C). La recrystallisation dans CH₂Cl₂/Et₂O fournit 4,35 g (6,69 m.moles, Rdt pur 67 %) de produit pur (F = 162,5-3,5°C), dont le pouvoir rotatoire est :

$$\left| \alpha \right|_{436}^{20} = + 53,95^{\circ}$$

$$\left| M \right|_{436}^{20} = + 351,3^{\circ}$$

$$\left| \alpha \right|_{546}^{20} = + 24,45^{\circ}$$

$$\left| M \right|_{546}^{20} = + 159,4^{\circ}$$

$$\left| \alpha \right|_{578}^{20} = + 20,40^{\circ}$$

$$\left| M \right|_{578}^{20} = + 132,7^{\circ}$$

pour $c = 2,22 \text{ g/100 ml}$ dans CH_2Cl_2 .

b) (-)-camphosulfonate-10 du (+)hydroxyméthyl-phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphonium.

Suivant le mode opératoire ci-dessus (II.2.2.a), mais à partir de l'acide (-)camphosulfonique-10, on obtient 4,88 g (7,51m.moles, Rdt pur 75 %) de produit pur ($F = 163-5,5^{\circ}\text{C}$), dont le pouvoir rotatoire est de :

$$\left| \alpha \right|_{436}^{20} = - 54,20^{\circ}$$

$$\left| M \right|_{436}^{20} = - 351,6^{\circ}$$

c) (+)-camphosulfonate-10 de l'hydroxyméthyl-triphényl-phosphonium.

Toujours suivant le même mode opératoire (II.2.2.a.), on prépare une solution de 1,31 g (5 m.moles) de triphényl-phosphine dans 50 ml de benzène anhydre. A cette solution on ajoute 1,25 g (5 m.moles) d'acide (+)camphosulfonique-10, en solution dans 140 ml de benzène anhydre puis 0,21 g (7 m.moles) de paraformaldéhyde.

Le (+)camphosulfonate-10 de l'hydroxyméthyl-triphényl-phosphonium cristallise bien. Après recristallisation dans l'acétone, on obtient 2,01 g de produit pur ($F = 169,5-170,5^{\circ}\text{C}$).

Analyse élémentaire :

$\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{PS}$	Calculé	C 66,40	H 6,34	P 5,90	S 6,11
---	---------	---------	--------	--------	--------

$M = 524,62$	Trouvé	C 66,58	H 6,32	P 5,76	S 6,13
--------------	--------	---------	--------	--------	--------

pouvoir rotatoire :

$$\left| \alpha \right|_{436}^{20} = + 67,14^{\circ}$$

$$\left| M \right|_{436}^{20} = + 352,2^{\circ}$$

$$\left| \alpha \right|_{546}^{20} = + 30,8^{\circ}$$

$$\left| M \right|_{546}^{20} = + 161,5^{\circ}$$

$$\left| \alpha \right|_{578}^{20} = + 25,71^{\circ}$$

$$\left| M \right|_{578}^{20} = + 134,9^{\circ}$$

d) préparation de la méthyl-benzyl-phényl-phosphine.

Cette préparation est effectuée d'après Bailley et coll.²²⁾.

L'iodure de méthyl-dibenzyl-phényl-phosphonium a été préparé avec un rendement brut de 89 % (F = 204-6°C). Le rendement pur, après recristallisation dans l'éthanol, est de 76,3 % (F = 206-7°C).

Analyse élémentaire :

C ₂₁ H ₂₂ PI	Calculé	C 58,35	H 5,13	P 7,17	I 29,36
M = 432,87	Trouvé	C 57,91	H 5,00	P 7,33	I 29,40

La réduction de ce sel de phosphonium par l'aluminohydrure de lithium permet d'isoler 75,3 % de méthyl-benzyl-phényl-phosphine (E = 177°-9°/19).

dérivé caractéristique :

La méthyl-benzyl-phényl-phosphine a été caractérisée par l'intermédiaire du sel formé avec l'iodure d'éthyle. L'iodure de méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium ainsi obtenu présente un point de fusion de 167-8°C (le point de fusion mélangé avec un échantillon authentique ne présente pas de dépression).

e) essai de dédoublement de la méthyl-benzyl-phényl-phosphine en antipodes optiques

La réaction est effectuée sous azote, suivant le mode opératoire

décrit pour la phényl-p-biphényl- α -naphtyl-phosphine dans II.2.1.

Après plusieurs mois, au cours desquels le benzène est lentement chassé sous vide, on obtient une huile, qu'il a été impossible de faire cristalliser.

III.1. Essais d'arylation de la phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine avec le déhydroxylène.

III.1.1. Addition d'iodure de méthyle au mélange de diméthyl-3,4-benzine et de phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine.

La réaction est effectuée dans un tube de Schlenk sous azote.

A une solution de 1,62 g (8 m.moles) de fluoro-1-bromo-2-diméthyl-4,5-benzène dans 10 ml de T.H.F. anhydre, on ajoute, à -75°C , 3,74 ml (8 m.moles) d'une solution 2,14 N de n-butyllithium dans le n-hexane. Le mélange est incolore.

L'addition à -75°C d'une solution de 2,94 g (8m.moles) de triaryl-phosphine dans 100 ml de T.H.F. anhydre colore la solution en rouge-orangé. Après une heure d'agitation à -75°C , on ajoute, à cette température, 1,14 g (8 m.moles) d'iodure de méthyle. On laisse revenir le mélange réactionnel à température ambiante, ce qui fournit une solution jaune-clair. On hydrolyse alors par 25 ml d'un mélange MeOH/T.H.F. (1/5). Un prélèvement de la solution, dilué par le T.H.F. et traité par une solution méthanolique de tétraphénylborate de sodium, ne fournit pas de précipité.

La solution est alors concentrée à sec, ce qui fournit un résidu jaunâtre, qui est lavé à l'eau, puis recristallisé dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$. On obtient ainsi 2,1 g (5,4 m.moles, Rdt pur 67,6 %) de la triaryl-phosphine initiale, identifiée par point de fusion mélangé (192°C) avec un échantillon de référence.

III.1.2. Addition de fluorène au mélange de diméthyl-3,4-benzine et de phényl-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine.

La réaction est effectuée dans un tube de Schlenk sous azote .

A 3,4 ml (7,2 m.moles) d'une solution 2,14 N de n-butyllithium dans le n-hexane, on ajoute à -75°C une solution de 1,46 g (7,2 m.moles) de fluoro-1-bromo-2-diméthyl-4,5-benzène dans 10 ml de T.H.F. anhydre.

Le mélange est incolore.

L'addition à -75°C d'une solution de 2,64 g (7,2 m.moles) de triarylphosphine dans 100 ml de T.H.F. anhydre colore la solution en rouge-orangé. Après une heure d'agitation à -75°C , on laisse revenir le mélange réactionnel à -40°C , ce qui a pour effet de fournir une coloration plus intense, rouge-brun ; on ajoute alors lentement une solution de 1,20 g (7,2 m.moles) de fluorène dans 20 ml de T.H.F. anhydre. La coloration de la solution devient brun-acajou. A la fin de l'addition, on laisse revenir le mélange réactionnel à -10°C , avant d'hydrolyser par 0,7 ml (7,4 m.moles) d'acide chlorhydrique 12 N. Il y a aussitôt décoloration, mais pas formation de précipité. Le mélange réactionnel est homogène. Un prélèvement de la solution, dilué par le T.H.F. et traité par une solution de tétraphénylborate de sodium ne fournit pas de précipité. La solution est alors concentrée à sec, ce qui fournit un résidu jaunâtre, qui est lavé à l'eau, puis recristallisé dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$. On obtient ainsi 1,7 g (4,38 m.moles, Rdt pur 60,8 %) de la triarylphosphine initiale, identifiée par point de fusion mélangé ($191,5^{\circ}\text{C}$) avec un échantillon de référence.

III. 2. Réaction du phényllithium avec l'oxyde de triphénylphosphine.

III.2.1. Généralités.

Hormis la préparation de l'oxyde de triphénylphosphine, toutes les réactions de III.2. ont été effectuées dans des tubes de Schlenk sous azote purifié⁷³⁾.

Les solutions de phényllithium ont été préparées de façon classique⁷⁹⁾.
L'oxyde de triphénylphosphine a été obtenu d'après Kennedy et Stock⁸⁰⁾.
Le point de fusion de ce composé est de 156-7°C, après séchage sur P₂O₅ à 100°C. Pour s'assurer que l'oxyde de triphénylphosphine a perdu l'eau de cristallisation on fait une analyse élémentaire :

C ₁₈ H ₁₅ OP	Calculé	C 77,69	H 5,43	P 11,13
	Trouvé	C 77,84	H 5,17	P 10,95

Le sulfure de triphénylphosphine (F = 163-3,5°C) a été préparé d'après Horner et Oediger⁸¹⁾.

Analyse élémentaire :

C ₁₈ H ₁₅ PS	Calculé	C 73,45	H 5,14	P 10,52	S 10,89
	Trouvé	C 73,66	H 4,91	P 10,27	S 10,83

III.2.2 Réaction de l'oxyde de triphénylphosphine avec le phényllithium d'après le mode opératoire de Wittig et Rieber⁵²⁾.

A une suspension de 2,78 g d'oxyde de triphénylphosphine dans 20 ml d'éther anhydre on ajoute 8,8 ml d'une solution 1,135 N de phényllithium dans l'éther. Le mélange réactionnel, constitué d'une solution étherée rouge-orangé et d'un précipité, est agité pendant trois jours à température ambiante.

L'hydrolyse acide est effectuée sous azote à 0°C par addition lente du mélange réactionnel sur 15 ml d'une solution 1 N d'acide iodhydrique, préparée par addition de 2,0 g d'iodure de lithium à 15 ml d'acide chlorhydrique 1 N.

Il se forme 2,5 g d'un précipité légèrement jaunâtre que l'on filtre. Le point de fusion du produit brut se situe à 266-8°C. Ce produit, qui fournit un test de Beilstein positif, ne se laisse pas recristalliser dans un mélange $H_2O/EtOH$; mais, par contre, dans le dioxanne en présence d'une trace de triphénylphosphine, on obtient 2,0 g d'un composé blanc bien cristallisé ($F = 288-9^\circ C$), dont le point de fusion mélangé avec un échantillon authentique d'iodure de tétraphénylphosphonium ($F = 333-6^\circ C$) se situe à 277-9°C.

Le point de fusion mélangé avec un échantillon du complexe $[(\phi_3PO)_4, LiI]$ ($F = 288-9^\circ C$), préparé d'après Issleib et Krech¹²) a lieu sans dépression. En outre, le spectre I.R. du produit de la réaction est exactement superposable à celui du complexe $[(\phi_3PO)_4, LiI]$ de référence.

On a donc isolé 2,0 g (Rdt pur 64,4 %) du complexe pur $[(\phi_3PO)_4, LiI]$.

Analyse élémentaire :

$C_{72}H_{56}LiIO_4P_4$	Calculé	P 9,97	I 10,21
	Trouvé	P 9,84	I 9,71

III.2.3. Hydrolyse acide de la réaction de l'oxyde de triphénylphosphine avec le phényllithium.

On a effectué douze essais en variant les conditions expérimentales de la réaction (rapports molaires, temps de réaction, température et solvant), comme le montrent les tableaux I, II, III et IV (p. 35, 36, 37)

L'oxyde de triphénylphosphine est placé soit en suspension soit en solution, selon que l'on utilise comme solvant l'éther ou le benzène. On ajoute la solution de phényllithium dans l'éther à température ambiante. Dans le cas où le phényllithium se trouve en gros excès, ou bien où la réaction s'effectue dans le benzène, on a une solution limpide rouge-brun.

L'hydrolyse acide s'effectue sous azote à 0°C par addition lente du mélange réactionnel sur un excès (2/1) d'acide chlorhydrique 5 N, placé dans un deuxième tube de Schlenk et agité de façon énergique. Le traitement des produits de la réaction s'effectue ainsi : on ajoute du benzène jusqu'à l'obtention de deux phases claires. La phase organique est alors décantée. La phase aqueuse est extraite plusieurs fois avec du benzène. Les phases organiques sont réunies, séchées, sur sulfate de sodium, filtrées puis concentrées à sec.

L'oxyde de triphénylphosphine, ainsi récupéré de façon pratiquement quantitative, est recristallisé dans un mélange benzène-éther de pétrole (60-70) et identifié par point de fusion mélangé, ainsi que par comparaison des spectres I.R.

La couche aqueuse est, après extraction du benzène, traitée par la quantité théorique d'iodure de lithium et abandonnée plusieurs jours à 0°C. Comme rien ne précipite, la solution est alors tamponnée à pH = 7-8 et traitée par une solution méthanolique de tétraphénylborate de sodium.

Dans aucun des essais il n'a été possible d'isoler un sel de tétraphénylphosphonium.

III.2.4. Réaction de H_2O^{18} avec le mélange "oxyde de triphénylphosphine-phényllithium". ^{*)}

A une suspension de 0,835 g d'oxyde de triphénylphosphine dans 30 ml d'éther anhydre on ajoute 3,22 ml d'une solution 0,975 N de phényllithium dans l'éther, à température ambiante. Le mélange réactionnel est agité 48 heures à 20°C. On ajoute alors 0,10 g de H_2O^{18} . La coloration disparaît et le précipité devient blanchâtre. Après 1 h 30 d'agitation à température ambiante, l'acidification par 5 ml d'acide chlorhydrique 1 N fournit deux phases claires. On chasse tous les solvants en concentrant à sec. Le précipité est repris par le benzène anhydre, le résidu insoluble filtré, et le benzène du filtrat chassé.

*) H_2O^{18} provient de la firme Jeda Research and Development Co (Rehovoth, Israel). Elle contient 81,66 % d' O^{18} et 0,26 % d' O^{17} .

On recristallise le précipité provenant du filtrat benzénique cinq fois dans le mélange benzène-éther de pétrole (60-70). L'oxyde de triphénylphosphine ainsi obtenu est séché, à 80°C pendant quatre jours sur P_2O_5 et sous vide, puis étudié par spectrographie infra-rouge et de masse.

Le spectre infra-rouge du produit ne contient pas la bande d'absorption à 1172 cm^{-1} correspondant à la vibration $P=O^{18}$ dans le spectre infra-rouge du produit de référence, ϕ_3PO^{18} , préparé d'après Hallmann et Pinchas⁵⁷⁾.

De même le spectre de masse du produit de la réaction ne présente aucun des pics $C_{18}H_{14}^{18}OP$, $C_{18}H_{15}^{18}OP$, $C_{17}^{13}CH_{15}^{18}OP$, que le spectre de masse de l'oxyde de triphénylphosphine marqué par O^{18} (composé de référence) contient.

L'oxyde de triphénylphosphine récupéré de la réaction n'est donc pas marqué par O^{18} .

III.2.5. Réaction de H_2S avec le mélange "oxyde de triphényl-phosphine-phényllithium".

A une suspension de 0,835 g d'oxyde de triphénylphosphine dans 20 ml d'éther anhydre on ajoute 4 ml d'une solution 1,15 N de phényllithium dans l'éther. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 15 heures. On fait ensuite passer pendant 1 heure un courant d'acide sulfhydrique anhydre dans le mélange réactionnel, puis, pour neutraliser, un courant d'acide chlorhydrique sec. On chasse alors l'éther, ce qui permet de récupérer 1,99 g de résidu. Par chromatographie sur plaque de ce résidu il n'est pas possible de mettre en évidence la moindre trace de sulfure de triphénylphosphine. La chromatographie sur 150 g d'alumine Brockmann des 1,99 g de produit fournit d'abord, avec ϕH /éther de pétrole (1/1), 0,06 g de biphenyle provenant du phényllithium, puis, avec $CHCl_3$, 0,787 g (Rdt pur 94,3 %) d'oxyde de triphénylphosphine identifié par point de fusion mélangé, spectre infra-rouge et chromatographie sur plaque.

III.2.6. Hydrolyse acide de la réaction du sulfure de triphénylphosphine avec le phényllithium.

On met 0,833 g de sulfure de triphénylphosphine en suspension dans 30 ml d'éther anhydre. A cette suspension on ajoute 3,6 ml d'une solution 1,24 N de phényllithium dans l'éther. Le mélange réactionnel est agité 18 heures à température ambiante, puis hydrolysé par 8 ml d'acide chlorhydrique 1 N.

On laisse agiter un quart d'heure, puis on décante les deux couches. La couche aqueuse est extraite avec du benzène, et le benzène d'extraction est réuni à la couche éthérée.

La phase organique est séchée sur sulfate de sodium anhydre, filtrée et concentrée à sec ; elle fournit 1,35 g de résidu, dont la chromatographie sur plaque indique qu'il s'agit d'un mélange de thiophénol, de triphénylphosphine, d'oxyde de triphénylphosphine et de sulfure de cette phosphine.

La chromatographie de ce résidu sur 100 g d'alumine Brockmann permet d'isoler :

avec l'éther de pétrole/benzène (2/1), 0,44 g soit 56 % de triphénylphosphine ;

avec l'éther de pétrole/benzène (1/2), 0,10 g de disulfure de phényle (soit 41 % de thiophénol) ;

avec le benzène, 0,15 g (soit 15,8 %) de sulfure de triphénylphosphine ;

avec le chloroforme, 0,20 g (soit 24,3 %) d'oxyde de triphénylphosphine.

Chacun des produits est caractérisé par point de fusion mélangé avec un composé de comparaison, ainsi que par chromatographie sur plaque.

Pour le thiophénol on passe par l'intermédiaire du disulfure de phényle, le composé de référence étant préparé d'après Steinkopf et Müller⁸²).

La couche aqueuse est traitée par l'iodure de sodium, puis tamponnée par un mélange acide acétique-acétate de sodium et traitée par une solution méthanolique de tétraphénylborate de sodium, sans fournir un précipité d'un sel de tétraphénylphosphonium.

III.2.7. Addition de la benzophénone à l'oxyde de triphénylphosphine traité par le phényllithium.

A une suspension de 2,78 g d'oxyde de triphénylphosphine dans 50 ml d'éther anhydre on ajoute à température ambiante 9 ml d'une solution 1,22 N de phényllithium dans l'éther, et on laisse agiter 2 heures à température ambiante. Après ce temps, on ajoute 1,83 g de benzophénone. Il y a apparition d'une coloration bleue. L'hydrolyse avec 20 ml d'acide chlorhydrique 1 N est effectuée à 0°C, 1 h 30 après l'addition de la benzophénone. Après 1 heure de repos les deux phases sont décantées. De la couche organique il se sépare pendant la nuit un précipité cristallin sur la paroi. Ce précipité représente 0,9 g d'un produit de point de fusion 222-5°C. Le filtrat organique est concentré à sec et le résidu repris par le benzène. Une portion du résidu ne se dissout pas et représente 0,3 g d'un produit de point de fusion 220-6°C. Le point de fusion mélangé de ces deux produits cristallins se situant à 221-5°C, et les spectres infra-rouge de ces deux composés étant identiques, on a donc isolé 1,2 g d'un seul et même produit.

Par recristallisation dans $\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$ on obtient 1,0 g de produit pur (F = 225-6°C). Une aliquote recristallisée pour l'analyse élémentaire à un point de fusion 227-7,5°C.

Analyse élémentaire :

$\text{C}_{44}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{P}$	Calculé	C 82,22	H 5,49	P 4,82
	Trouvé	C 81,96	H 5,32	P 5,02

Cette analyse élémentaire correspond à l'oxyde de phényl-di-(m-diphényl-hydroxyméthyl-)phényl-phosphine (1,0 g, soit Rdt pur 16,0 %).

Le filtrat benzénique, duquel on a isolé le produit de diaddition, est concentré de moitié ; et, par addition d'éther, il précipite 2,6 g d'un produit de point de fusion 183-5°C. La recristallisation de ce produit dans ϕH /éther de pétrole (60-70) permet d'isoler 2,1 g de produit pur (F = 192-3°C).

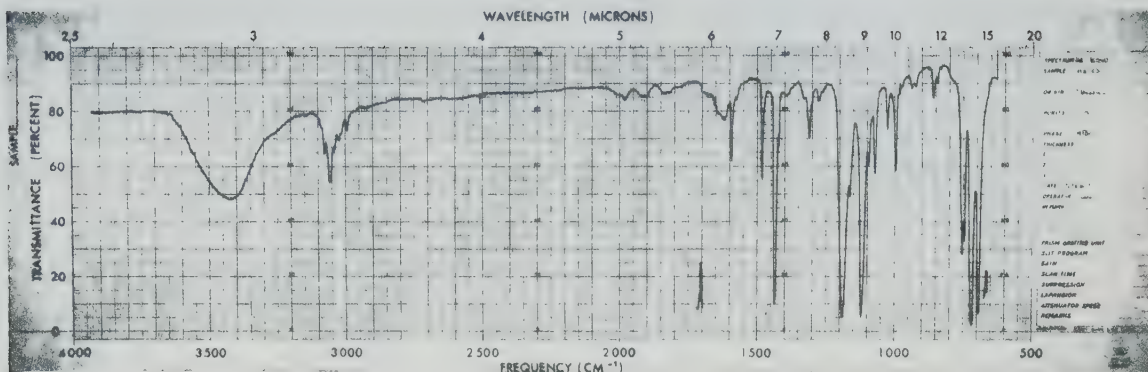
Analyse élémentaire : $C_{31}H_{25}O_2P$

Calculé	C 80,85	H 5,47	P 6,73
---------	---------	--------	--------

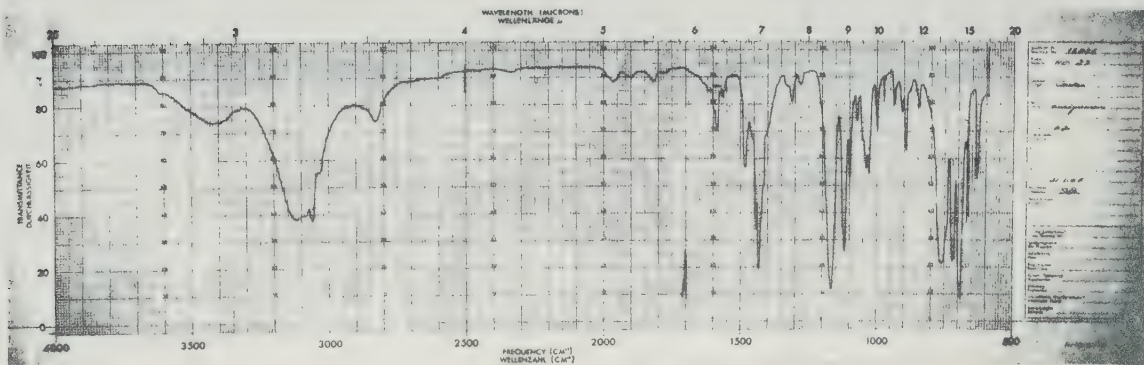
Trouvé	C 80,84	H 5,47	P 6,70
--------	---------	--------	--------

Cette analyse élémentaire correspond à l'oxyde de diphényl-(m-diphényl-hydroxyméthyl-)phényl-phosphine (2,1 g, soit Rdt pur 45,6 %)

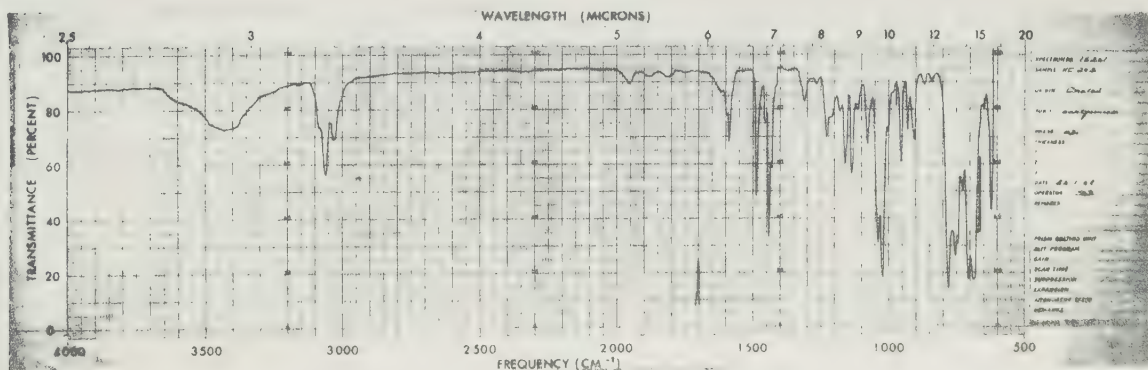
Spectres infra-rouge



Oxyde de triphénylphosphine.



Oxyde de diphényl-(m-diphénylhydroxyméthyl)-phényl-phosphine.



Oxyde de phényl-di-(m-diphénylhydroxyméthyl)-phényl-phosphine.

III.2.8. Addition de la benzophénone à l'oxyde de triphénylphosphine traité par un excès (6/1) de phényllithium.

A une suspension de 4,17 g d'oxyde de triphénylphosphine dans 75 ml d'éther anhydre on ajoute à température ambiante 74,15 ml d'une solution 1,215 N de phényllithium dans l'éther. Le mélange réactionnel est agité 3 heures à température ambiante. Un quart d'heure après avoir mis en présence les réactifs il n'y a plus de précipité, mais seulement une solution rouge très foncée. Au bout de 3 heures d'agitation, on ajoute, à 0°C, 16,4 g de benzophénone pure. On observe une coloration gris-mauve assez foncée, qui devient, après un quart d'heure mauve clair.

Après avoir laissé agiter 12 heures à température ambiante, l'hydrolyse à 0°C fournit un précipité blanc, qui est filtré ; 9,3 g (Rdt brut 99,2 %) de produit brut sont ainsi isolés.

Ce produit brut est recristallisé dans un mélange chloroforme-benzène, et fournit 7,6 g (Rdt pur 81,1 %) de produit pur ($F = 227-7,5^{\circ}\text{C}$), dont le point de fusion mélangé avec un échantillon de référence de phényl-di-(m-diphénylhydroxyméthyl-)phényl-phosphine s'effectue sans dépression.

Dans les eaux-mères de la réaction on ne peut mettre en évidence, par chromatographie sur plaque, que benzophénone et triphénylcarbinol.

III.2.9 Action du tolyllithium sur l'oxyde de la phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine.

A une suspension de 4,04 g d'oxyde de phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine dans 50 ml d'éther anhydre on ajoute 14,1 ml d'une solution 0,71 N de p-tolyllithium dans l'éther, préparée de façon analogue à la solution de phényllithium.

La solution prend très rapidement une coloration rouge-brun foncée. On laisse agiter 22 heures à température ambiante. Le précipité blanc cristallin initial disparaît et il se forme un nouveau précipité rougeâtre. Au bout de 22 heures, l'hydrolyse par 15 ml d'acide chlorhydrique 1 N fournit un précipité brun à l'interface, qui se prend en boule et qui est filtré. La solution éthérée est jaune. On extrait la couche aqueuse deux fois à l'éther. On sèche les éthers sur sulfate de sodium anhydre et on les filtre.

La couche aqueuse est traitée par l'iodure de lithium, mais ne fournit aucun précipité d'iodure de phosphonium.

La couche organique est concentrée avec précaution à pression normale. Il reste une huile jaunâtre, qui est reprise par l'éther de pétrole (40-60). Il y a une précipitation partielle. On filtre et la solution d'éther de pétrole est concentrée avec précaution. Il reste une huile qui cristallise très rapidement et qui se présente avec une odeur de naphthalène.

Une chromatographie sur plaque permet de montrer qu'on se trouve en présence de biphényle et de naphthalène. Un chromatogramme gazeux du mélange, avec tétraline comme standard interne, montre qu'il s'est formé au cours de la réaction : 0,346 g de naphthalène et 0,030 g de biphényle.

Le précipité isolé de la couche organique consiste en un mélange de plusieurs oxydes de triarylphosphines (chromatographie sur plaque) et n'est pas traité plus avant.

III.3. Méthode d'arylation au "produit d'addition de Schönberg".

III.3.1. Préparation du (+)camphosulfonate-10 de phényl-p-biphénylyl-(dihydroxy-2,5-)phényl- α -naphtyl-phosphonium.

a) essai en quantités 2/2/2.

La réaction est effectuée sous azote.

A une solution de 3,88 g (10 m.moles) de phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine dans 500 ml de benzène anhydre, on ajoute une solution de 1,08 g (10 m.moles) de p-benzoquinone dans 20 ml de benzène anhydre. Le mélange présente une coloration verdâtre. On laisse ce mélange reposer pendant 12 heures. Il n'y a pas de précipitation. On ajoute alors une solution tiède de 2,5 g (10m.moles) du monohydrate de l'acide (+)camphosulfonique-10 dans 250 ml de benzène (la solution a été portée à reflux pendant 2 heures avec appareil de Dean Stark pour éliminer l'eau). Au bout d'un quart d'heure d'agitation, il apparaît un précipité blanc qu'on laisse reposer pendant 10 heures. Le précipité est ensuite filtré et lavé avec deux portions de 50 ml de benzène. On obtient ainsi, après séchage sous vide et sur lamelles de paraffine, 6,9 g (9,42 m.moles, Rdt brut 94,2 %) de produit blanc qui se décompose à partir de 190°C.

Par recristallisation dans un mélange MeOH/Et₂O, on obtient 6,0 g (8,23 m.moles, Rdt pur 82,3 %) de produit pur (F = 194-205°C avec décomposition).

Analyse élémentaire :

C ₄₄ H ₄₁ O ₆ SP	Calculé	C 72,51	H 5,67	P 4,40	S 4,25
M = 728,85	Trouvé	C 72,20	H 5,47	P 4,28	S 4,12

Pouvoir rotatoire dans CH₂Cl₂ à 20°C :

Pureté	conc. g/100 ml	$\left \alpha \right _{578}^{20}$	$\left \alpha \right _{546}^{20}$	$\left \alpha \right _{436}^{20}$
brut	2,244	+ 15,8°	+ 18,7°	+ 40,8°
1 recrist.	2,468	+ 16,5°	+ 19,5°	+ 42,1°
2 recrist.	2,172	+ 16,3°	+ 19,3°	+ 41,8°
3 recrist.	2,417	+ 16,2°	+ 19,3°	+ 41,8°
4 recrist.	2,036	+ 16,1°	+ 19,1°	+ 41,4°
5 recrist.	2,788	+ 16,2°	+ 19,3°	+ 41,8°
6 recrist.	2,149	+ 16,2°	+ 19,1°	+ 41,7°

b) essai en quantités 2/1/1.

Les conditions expérimentales sont les mêmes que précédemment. On opère à partir de :

3,88 g (10 m.moles) de phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine,

0,56 g (5 m.moles) de p-benzoquinone,

1,25 g (5 m.moles) du monohydrate de l'acide (+)camphosulfonique-10.

Il est alors possible d'isoler, après recristallisation dans un mélange MeOH/Et₂O, 2,85 g (3,92 m.moles) (Rdt pur 78,4 %) du (+)camphosulfonate-10 du phényl-p-biphénylyl-(dihydroxy-2,5-)phényl- α -naphtyl-phosphonium, qui se décompose aux environs de 195°C.

Pouvoir rotatoire :

$$\left| \alpha \right|_{578}^{20} = + 16,3^{\circ} \quad \left| \alpha \right|_{546}^{20} = + 19,3^{\circ} \quad \left| \alpha \right|_{436}^{20} = + 42,2^{\circ}$$

pour c = 1,612 g/100 ml dans CH₂Cl₂.

En outre, du filtrat obtenu lors de la filtration du sel de phosphonium, il est possible, en chassant le benzène, de récupérer 1,70 g de triarylphosphine brute. Après recristallisation dans CH₂Cl₂/MeOH, on isole 1,35 g (3,48 m.moles, Rdt pur 69,6 %) de phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine pure, identifiée par point de fusion mélangé (192-2,5°C) avec un échantillon authentique. Cette phosphine est optiquement inactive.

c) préparation du produit d'addition de Schönberg à partir de la
(-)-phényl-p-biphényl- α -naphtyl-phosphine.
==

Suivant le mode opératoire décrit en III.3.1.a) et à partir de la (-)-phényl-p-biphényl- α -naphtyl-phosphine de pouvoir rotatoire :

$$\left| \alpha \right|_{578}^{20} = - 2,9^{\circ} \quad \left| \alpha \right|_{546}^{20} = - 3,4^{\circ} \quad \left| \alpha \right|_{436}^{20} = - 8,5^{\circ}$$

pour $c = 2,12 \text{ g}/100 \text{ ml}$ dans CH_2Cl_2 .

On obtient le (+)camphosulfonate-10 du phényl-p-biphényl-(dihydroxy-2,5-)phényl- α -naphtyl-phosphonium (F = 195-205°C avec décomposition), qui présente le pouvoir rotatoire :

$$\left| \alpha \right|_{578}^{20} = + 16,2^{\circ} \quad \left| \alpha \right|_{546}^{20} = + 19,2^{\circ} \quad \left| \alpha \right|_{436}^{20} = + 41,9^{\circ}$$

pour $c = 3,10 \text{ g}/100 \text{ ml}$ dans CH_2Cl_2 .

III.3.2. Tétraphénylborate de phényl-p-biphényl-(diméthoxy-2,5-)phényl- α -naphtyl-phosphonium.

a) Mode de préparation.

On dissout 3,50 g (4,80 m.moles) du (+)camphosulfonate-10 du phényl-p-biphényl-(dihydroxy-2,5-)phényl- α -naphtyl-phosphonium dans 30 ml de méthanol. A cette solution, on ajoute, en refroidissant à 0°C, de petites portions d'une solution étherée de diazométhane, séchée sur pastilles de KOH et préparée à partir de 10,3 g (100 m.moles) de nitrosométhylurée⁸³⁾, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement gazeux. On laisse alors réagir, une heure à 0°C, puis deux heures à température ambiante avec une bonne ventilation. La solution est alors traitée par une solution méthanolique de tétraphénylborate de sodium, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipitation. On obtient ainsi 2,55 g (3,0 m.moles) (Rdt brut 62,4 %) du sel de phosphonium désiré.

Le produit brut, recristallisé dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, fournit 2,18 g (2,58 m.moles, Rdt pur 53,7 %) du tétraphénylborate de phényl-p-biphénylyl-(diméthoxy-2,5-)-phényl- α -naphtyl-phosphonium pur ($F = 136-7,5^\circ\text{C}$).

Après plusieurs recristallisations d'un échantillon pour l'analyse élémentaire, le produit pur a un point de fusion de $F = 138-9^\circ\text{C}$ (avec décomposition).

Analyse élémentaire :

$\text{C}_{60}\text{H}_{50}\text{BO}_2\text{P}$	Calculé	C 85,30	H 5,97	P 3,67
---	---------	---------	--------	--------

M = 844,85	Trouvé	C 85,30	H 5,74	P 4,10
------------	--------	---------	--------	--------

Produit de comparaison :

Le tétraphénylborate de phényl-p-biphénylyl-(diméthoxy-2,5-)-phényl- α -naphtyl-phosphonium a été obtenu avec un rendement pur de 61,1 % par la "méthode au bromure de nickel" (cf. III.4.), à partir du diméthoxy-2,5-bromo-1-benzène, préparé d'après Votocek et Köhler⁸⁴).

Le sel de phosphonium ainsi obtenu a un point de fusion de $F = 136-7,5^\circ\text{C}$ (avec décomposition) et le point de fusion mélangé avec le sel de phosphonium préparé par action de diazométhane sur le "produit d'addition de Schönberg" se situe à $136-7,5^\circ\text{C}$.

En outre son spectre I.R. est exactement superposable au spectre I.R. du produit d'addition de Schönberg, après méthylation.

b) essais d'obtention du tétraphénylborate de phényl-p-biphénylyl-(diméthoxy-2,5)-phényl- α -naphtyl-phosphonium optiquement actif.

On opère comme ci-dessus, mais à partir des (+)camphosulfonates-10 de phényl-p-biphénylyl-(dihydroxy-2,5-)-phényl- α -naphtyl-phosphoniums obtenus en III.3.1. a)b) et c).

Les tétraphénylborates de phosphoniums ainsi obtenus sont optiquement inactifs.

III.4. Méthode d'arylation "au bromure de nickel" .

III.4.1. Mise au point expérimentale de la méthode.

Dans tous les cas le mode opératoire est le même.

Dans l'étude de l'influence du solvant, et donc de la température, l'alcool n-amylique, cité dans le mode opératoire général ci-dessous, était remplacé par l'éthanol, le n-propanol et l'acétonitrile. Ces solvants ne permettent d'obtenir que 2 à 3 % du sel de phosphonium.

Dans l'étude de l'influence du temps de réaction, par contre, le solvant est bien l'alcool n-amylique anhydre, mais le temps de réaction varie de 3 à 20 heures. Les résultats de cette étude sont résumés dans le tableau V, présenté dans la partie théorique.

Mode opératoire général.

La réaction est effectuée à l'abri de l'humidité.

10 m.moles de la triarylphosphine sont placées en suspension dans 25 ml d'alcool n-amylique anhydre. A cette suspension on ajoute 11 m.moles de bromoaryle, ainsi qu'une pointe de spatule de bromure de nickel anhydre. On porte le mélange réactionnel à reflux pendant 20 heures . Lorsque la température atteint environ 100°C, le mélange réactionnel prend une coloration verte qui persiste tout au long de la réaction.

A la fin de la réaction, on laisse refroidir, puis on hydrolyse par une solution aqueuse de 10 ml de HBr (1 N) diluée par 50 ml de méthanol. Dans le cas de la phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine, la phosphine qui n'a pas réagi précipite et est filtrée. Le filtrat est traité par une solution méthanolique de tétraphénylborate de sodium, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipitation. Le précipité ainsi obtenu est filtré, lavé avec 50 ml de méthanol, puis recristallisé. Les tétraphénylborates de phosphoniums préparés suivant ce mode opératoire sont décrits dans le tableau ci-dessous :

Sel	Phosphine	Bromoaryle	Rdt pur	F	Solvant de recrist.
1	Triphényl-	Bromobenzène	72,6 %	309°C	CH ₃ NO ₂
2	Triphényl-	p-Bromotoluène	82,9 %	247,5-8,5°C	CH ₃ NO ₂
3	Triphényl-	β-Bromo- naphtalène	85,0 %	218-9°C	CH ₃ NO ₂
4	Phényl-p- biphénylyl- α-naphtyl-	p-Bromotoluène	92,1 %	149,5-50,5°C	MeOH

Sel	Formule brute	Analyse élémentaire					
		C cal.	C tr.	H cal.	H tr.	P cal.	P tr.
1	C ₄₈ H ₄₀ PB	87,54	87,53	6,12	6,05	4,70	4,64
2	C ₄₉ H ₄₂ PB	87,49	87,49	6,29	6,15	4,61	4,61
3	C ₅₂ H ₄₂ PB	88,13	88,26	5,97	5,78	4,37	4,36
4	C ₅₉ H ₄₈ PB	88,71	88,49	6,06	6,00	3,88	4,00

III.4.2. Arylation de la (-)phényl-p-biphénylyl-α-naphtyl-phosphine par le p-bromotoluène.

La réaction est effectuée en 12 heures, suivant le mode opératoire général décrit ci-dessus, mais à partir de 0,78 g (20 m.moles) de la (-)phényl-p-biphénylyl-α-naphtyl-phosphine de pouvoir rotatoire :

$$\left| \alpha \right|_{578}^{20} = - 2,9^{\circ} \quad \left| \alpha \right|_{546}^{20} = - 3,4^{\circ} \quad \left| \alpha \right|_{436}^{20} = - 8,5^{\circ}$$

pour c = 2,12 g/100 ml dans le chlorure de méthylène.

On obtient ainsi 1,2 g (Rdt pur 75 %) du tétraphénylborate de (-)phényl-p-tolyl-p-biphénylyl-α-naphtyl-phosphonium (F = 149,5-150°C avec décomposition) de pouvoir rotatoire :

$$\left| \alpha \right|_{578}^{20} = - 1,10^{\circ} \quad \text{soit} \quad \left| M \right|_{578}^{20} = - 8,8^{\circ}$$

$$\left| \alpha \right|_{546}^{20} = - 1,20^{\circ} \quad \text{soit} \quad \left| M \right|_{546}^{20} = - 9,6^{\circ}$$

$$\left| \alpha \right|_{436}^{20} = - 1,25^{\circ} \quad \text{soit} \quad \left| M \right|_{436}^{20} = - 10,0^{\circ}$$

pour c = 1,818 g/100 ml dans le chlorure de méthylène.

BIBLIOGRAPHIE

- 1)a) A. MICHAELIS, Ann. Chem., 1901, 315, 58.
b) A. MICHAELIS, Ann. Chem., 1902, 321, 159.
- 2)a) F.G. MANN et F.A. HART, J. chem. Soc., 1955, 4107.
b) F.G. MANN et F.A. HART, Nature, 1955, 175, 952.
- 3) K.F. KUMLI, W.E. Mc EWEN et C.A. VANDERWERF, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 248.
- 4) W.E. Mc EWEN, K.F. KUMLI, A. BLADE-FONT, M. ZANGER et C.A. VANDERWERF, J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 2378.
- 5) A. BLADE-FONT, C.A. VANDERWERF et W.E. Mc EWEN, J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 2396.
- 6) C.B. PARISEK, W.E. Mc EWEN et C.A. VANDERWERF, J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 5503.
- 7)a) A. BLADE-FONT, W.E. Mc EWEN et C.A. VANDERWERF, J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 2646.
b) W.E. Mc EWEN, A. BLADE-FONT et C.A. VANDERWERF, J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 677.
- 8) J. MEISENHEIMER, J. CASPER, M. HORING, W. LAUTER, L. LICHTENSTADT et W. SAMUEL, Ann. Chem., 1926, 449, 213.
- 9) G.W. FENTON et C.K. INGOLD, J. chem. Soc., 1929, 2342.
- 10) L. HORNER, H. HOFFMANN, H.G. WIPPEL et G. HASSEL, chem. Ber., 1958, 91, 52.
- 11) C.A. VANDERWERF, W.E. Mc EWEN et M. ZANGER, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 3806.
- 12) M. ZANGER, C.A. VANDERWERF et W.E. Mc EWEN, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 3806.

- 13) H. HOFFMANN, Ann. chem., 1960, 634, 1.
- 14) G. AKSNES et J. SONGSTAD, Acta chem. Scand., 1962, 16, 142.
- 15) K.F. KUMLI, W.E. Mc EWEN et C.A. VANDERWERF, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 3805.
- 16)a) L. HORNER, H. WINKLER, A. RAPP, A. MENTRUP, H. HOFFMANN et P. BECK, Tetrahedron letters, 1961, 161.
b) L. HORNER, H. FUCHS, H. WINKLER et A. RAPP, Tetrahedron Letters, 1963, 965.
- 17) W.E. Mc EWEN, "Topics in Phosphorus Chemistry" , vol. 2, J. Wiley & Sohn Edit. (New-York), 1965, p. 7.
- 18) G. WITTIG, Bull. Soc. chim. , 1966, 1162.
- 19) M. GRAYSON et P.T. KEOUGH, J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 3919.
- 20) L.J. ROSS, Thèse de doctorat, Rutgers University, 1961.
cf. Dissertation Abstracts, 1961, 22, 78.
- 21) S.M. ELVAIN et A.N. BOLSTAD, J. amer. chem. Soc. , 1951, 73, 1988.
- 22) W.J. BAILEY, S.A. BUCLER et E.F. MARKTSCHIEFFEL, J. org. chem. , 1960, 25, 1966.
- 23)a) H.J. BESTMANN, Angew. Chem. , 1960, 72, 34.
b) H.J. BESTMANN et O. KRATZER, Angew. Chem. , 1962, 74, 494.
c) H.J. BESTMANN et O. KRATZER, Chem. Ber. , 1963, 96, 1899.
- 24) S. TIJMSTRA et B.G. EGGINK, Chem. Ber. , 1906, 39; 14.
- 25) H. BRAUN, Thèse de Doctorat (Heidelberg), 1969.
- 26)a) G. WITTIG et H. MATZURA, Angew. Chem., 1964, 76, 187.
b) G. WITTIG et H. MATZURA, Ann. Chem., 1970,
c) G. WITTIG et H. MATZURA, résultats inédits.

- 27)a) G. WITTIG et M. RIEBER, Ann. Chem., 1949, 562, 187.
b) G. WITTIG et K. CLAUSS, Ann. Chem., 1952, 577, 26.
c) G. WITTIG et K. CLAUSS, Ann. Chem., 1952, 578, 136.
- 28)a) G. WITTIG et G. GEISLER, Ann. Chem., 1953, 580, 44.
b) E. KOCHENDÖRFER, Thèse de Doctorat (Heidelberg), 1959.
c) G. WITTIG et A. MAERCKER, Chem. Ber., 1964, 97, 747.
- 29)a) D. HELLWINKEL, Chem. Ber., 1966, 99, 3628.
b) D. HELLWINKEL, Chem. Ber., 1966, 99, 3642.
c) D. HELLWINKEL, Chem. Ber., 1966, 99, 3660.
d) D. HELLWINKEL, Chem. Ber., 1966, 99, 3668.
- 30) P.J. WHEATLEY, résultats inédits.
cf. G. WITTIG, Bull. Soc. Chim., 1966, 1162.
- 31)a) R.S. BERRY, J. Chem. Phys., 1960, 32, 933.
b) D. GORENSTEIN et F.H. WESTHEIMER, J. amer. chem. Soc.,
1970, 92, 634.
- 32)a) D. HELLWINKEL, Chimia, 1968, 22, 488.
b) D. HELLWINKEL et H.J. WILFINGER, Tetrahedron Letters,
1969, 3423.
- 33) B.L. MURR, J. amer. chem. Soc. , 1963, 85, 2866.
- 34) L.H. SOMMER, K.W. MICHAEL et W.D. KORTE, J. amer. chem.
Soc., 1963, 85, 3712.
- 35) L. HORNER, F. SCHEDLBAUER et P. BECK, Tetrahedron Letters,
1964, 461.
- 36) H. MATZURA, Thèse de doctorat (Heidelberg) , 1964.
- 37) T. WEIL, Helv. Chim. Acta, 1954, 37, 654.
- 38) W.C. DAVIES et F.G.MANN, J. chem. Soc., 1944, 276.
- 39) L. HORNER, H. WINKLER, A. RAPP, A. MENTRUP, H. HOFFMANN,
et P. BECK, Tetrahedron Letters, 1961, 161.

- 40) W.E. Mc EWEN, C.A. VANDERWERF, A. BLADE-FONT, C.B. PARISEK.
G. KELDSSEN, D.C. VELEZ, D.P. YOUNG, K. KUMLI et G. AXELRAD.
"Abstracts of Papers presented at the 140 th. National
Meeting of the American Chemical Society, Chicago, 3 rd.-
8 th. September 1961" , p. 96Q.
- 41) M. GRAYSON, P.T. KEOUGH et G.A. JOHNSON, J. amer. chem.
Soc., 1959, 81, 4803.
- 42)a) J. DE GIRARD, C.R. Acad. Sci., 1882, 94, 215.
b) "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), 4° Edit.,
Vol. XII/1, G. Thiem Verlag (Stuttgart), 1963, p. 28 et 48.
- 43) W.J. POPE et S.J. PEACHEY, J. chem. Soc., 1899, 75, 1066.
- 44) L. HORNER et H. WINKLER, Tetrahedron Letters, 1964, 455.
- 45) J. DODONOW et H. MEDOX, Chem. Ber., 1928, 61, 907.
- 46) H. GILMAN et G.E. BROWN, J. amer. chem. Soc., 1945, 67,
824.
- 47) J. CHATT et F.G.MANN, J. chem. Soc., 1940, 1192.
- 48)a) G. WITTIG et G. GEISLER, Ann. Chem., 1953, 580, 54.
b) K. YAMAMOTO, M. OKU, et K. SATO, Bull. chem. Soc. Japan,
1954, 27, 501.
c) L. HORNER, G. MUMMENTHEY, H. MOSER et P. BECK, Chem. Ber.,
1966, 99, 2782.
- 49)a) L. HORNER et H. HOFFMANN, Chem. Ber., 1958, 91, 45.
b) L. HORNER et H. MOSER, Chem. Ber., 1966, 99, 2789.
- 50) L. HORNER et H. HOFFMANN, Chem. Ber., 1958, 91, 50.
- 51) J.B. PLUMB et C.E. GRIFFIN, J. org. Chem., 1962, 27, 4711.
- 52) G. WITTIG et M. RIEBER, Ann. Chem., 1949, 562, 187.
- 53)a) F. BLICKE, J. amer. chem. Soc., 1933, 55, 3056.
b) F. BLICKE, J. amer. chem. Soc., 1935, 57, 720.

- 54) G. WITTIG et E. KOCHENDORFER, résultats inédits.
- 55) K. ISSLEIB et M. KRECH, Z. anorg. allge. Chem., 1964, 328, 69.
- 56) A.R. HANDS et A.J.H. MERCER, J. chem. Soc., 1968 (A), 449.
- 57) M. HALMANN et S. PINCHAS, J. chem. Soc., 1958, 3264.
- 58) R.F. HUDSON, "Structure and mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry" , Academic Press, (London and New-York), 1965, p. 68.
- 59) L. HORNER, H. HOFFMANN et P. BECK, Chem. Ber. , 1958, 91, 1583.
- 60) L. HORNER, Helv. chim. Acta, (Fasc. extr. ALfred Werner), 1967, 93.
- 61) A.K. HOFFMANN et A.G. TESCH, J. amer. chem. Soc. , 1959, 81, 5519.
- 62) L. HORNER et P. BECK, Chem. Ber., 1960, 93, 1371.
- 63)a) L. SEYFERTH, D.E. WEICH et J.K. HEEREN, J. amer. chem. Soc. , 1964, 86, 1100.
 - b) R.J. KENNEDY et A.M. STOCK, J. org. Chem., 1960, 25, 1901.
- 64) W.C. DAVIES et W.P. WALTERS, J. chem. Soc., 1935, 1786.
- 65)a) A. SCHONBERG et R. MICHAELIS, Chem. Ber., 1936, 69, 1080.
 - b) A. SCHONBERG et A.F.A. ISMAIL, J. chem. Soc., 1940, 1374.
- 66) F. RAMIREZ et S. DERSHOWITZ, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 5614.
- 67) H. HOFFMANN, L. HORNER et G.HASSEL, Chem. Ber., 1958, 91, 58.
- 68) G. WITTIG et G. GEISSLER, Ann. chem., 1953, 580, 54.
- 69) W. REPPE et W.J. SCHWECKENDIEK, Ann. Chem., 1948, 560, 110.

- 70) K. YAMAMOTO, M. OKU et K. SATO, Bull. chem. Soc. Japan, 1954, 27, 501.
cf. Chem. Abstr., 1954, 48, 2085.
- 71) Y. HIRUSAWA, M. OKU et K. YAMAMOTO, Bull. chem. Soc. Japan, 1957, 30, 670.
cf. Chem. Abstr., 1958, 52, 8993.
- 72) L. HORNER.G. MUMMENTHEY, H. MOSER et P. BECK, Chem. Ber., 1966, 99, 2782.
- 73) "Methode der organischen Chemie" (Houben-Weyl), 4° Edit., Vol I/2, G.G. Thiem Verlag (Stuttgart), 1959, p. 327.
- 74) F.G. MANN, I.T. MILLAR et F.H.C. STEWART, J. chem. Soc., 1954, 2833.
- 75)a) A. MAERCKER, Thèse de Doctorat (Heidelberg), 1963, p. 76.
b) D.M. COYNE, W.E. Mc Ewen et C.A. VANDERWERF, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 3061.
- 76) L. HORNER, H. HOFFMANN et H.G. WIPPEL, Chem. Ber., 1958, 91, 64.
- 77) R.G. JONES et H. GILMAN, Org. Reactions, 1951, 6, 352.
- 78)a) R.G. JONES et H. GILMAN, Org. Reactions, 1951, 6, 339.
b) M. SCHLOSSER et V. LADENBERGER, J. organomet. Chem., 1967, 8, 193.
- 79) Organic Syntheses, 7° Edit., Coll. Vol. II, J. Wiley & Sons (New-York), 1943, p. 517.
- 80) R.J. KENNEDY et A.M. STOCK, J. org. Chem., 1960, 25, 1901.
- 81) L. HORNER et H. OEDIGER, Ann. Chem. , 1959, 627, 142.
- 82) W. STEINKOPF et S. MÜLLER, Chem. Ber., 1923, 56, 1929.
- 83) F. ARDNT et C. MARTIUS, Ann. Chem., 1932, 499, 264.
- 84) E. VOTOCEK et J. KOHLER, Chem. Ber., 1913, 146, 1767.

TABLE DES MATIERES

Partie théorique

Introduction.....	p. 1
<u>Première partie : Etude de la décomposition des sels de phosphoniums par les ions hydroxydes et alcoxydes.....</u>	p. 3
I.1. Position du problème.....	p. 3
I.2. Réaction du t.butylate de potassium sur l'iodure de méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium.....	p. 9
I.3. Réaction du β -naphtolate de sodium sur l'iodure de (+)méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium.....	p. 12
I.4. Conclusions.....	p. 14
<u>Deuxième partie : Synthèse d'un sel de tétraaryl-phosphonium optiquement actif.</u>	
<u>Position du problème.....</u>	P. 15
<u>Premier chapitre : Synthèse d'une triarylphosphine optiquement active.....</u>	p. 17
II.1. Synthèse de la phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine racémique.....	p. 21
II.2. Dédoublément de la phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine en ses antipodes optiques.....	p. 23

<u>Deuxième chapitre</u> : Arylation de la phényl-p-bi- phénylyl- α -naphtyl-phosphine optiquement active.....	p. 30
III.1. Essais d'arylation de la phényl-p-biphé- nylyl- α -naphtyl-phosphine avec le xylene.....	p. 31
III.2. Action d'un aryllithium sur l'oxyde de triaryl- phosphine.....	p. 33
III.3. Méthode d'arylation "au produit d'addition de Schönberg".....	p. 43
III.4. Méthode d'arylation "au bromure de nickel".....	p. 48
<u>Conclusion</u>	p. 52

Partie expérimentale

Généralités.....	p. 54
I.1. Réaction du t. butylate de potassium sur l'io- dure de méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium.....	p. 55
I.2. Réaction du β -naphtolate de sodium sur l'io- dure de (+)méthyl-éthyl-benzyl-phényl-phosphonium.....	p. 59
II.1. Préparation de la phényl-p-biphénylyl- α - naphtyl-phosphine.....	p. 62
II.2. Dédoublément de la phényl-p-biphénylyl- α - naphtyl-phosphine en ses antipodes optiques.....	p. 65

III.1. Essais d'arylation de la phényl-p-biphénylyl- α -naphtyl-phosphine avec le xylene.....	p. 72
III.2. Réaction d'un aryllithium avec l'oxyde de triphénylphosphine.....	p. 74
III.3. Méthode d'arylation au "produit d'addition de Schönberg".....	p. 84
III.4. Méthode d'arylation "au bromure de nickel".....	p. 88
<u>Bibliographie</u>	p. 91

-:-:-:-:-

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier le

Le Recteur de l'Académie
de MONTPELLIER.

Vu et approuvé :
Montpellier, le

Le Doyen de la Faculté
Des Sciences.

